

Über die Abhängigkeit
des Spurenelementgehaltes der Pflanzen
von einigen Düngungsfaktoren

Hugo Spitznagel

Aus dem Institut für Physiologie und Ernährung der Tiere
der Universität München

Vorstand: Professor Dr. Dr. Johannes Brüggemann

Über die Abhängigkeit des Spurenelementgehaltes der
Pflanzen von einigen Düngungsfaktoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der veterinärmedizinischen Doktorwürde der
Tierärztlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität
München



von
Hugo Spitznagel
prakt. Tierarzt
aus
Griessen/ Baden

München 1957

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

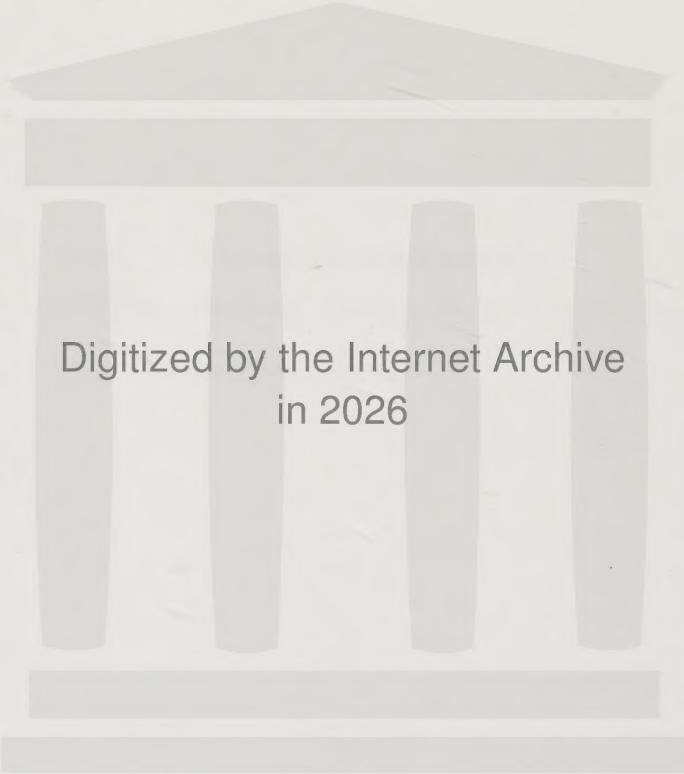
Dekan: Professor Dr. H. L i e b m a n n

Referent: Professor Dr. Dr. Johs. B r ü g g e m a n n

Tag der Promotion: 24. Juli 1957

U N I - Druck, München 13, Amalienstrasse 85

Meinen lieben Eltern.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis.

	Seite:
I. Einleitung	1
II. Literatur	2
III. Die zu den Versuchen benutzten Flächen, deren botanischer Bestand und die Düngungsmaßnahmen	19
IV. Die den Analysen zu Grunde gelegten Bestimmungsverfahren	22
1. Verfahren zur Bestimmung des Reaktionszustandes	22
2. Zur Methodik der Eisenbestimmung	22
3. Zur Methodik der Manganbestimmung	26
4. Zur Methodik der Molybdänbestimmung	29
5. Zur Methodik der Zinkbestimmung	33
6. Zur Methodik der Kupferbestimmung	38
7. Zur Methodik der Cobaltbestimmung	42
V. Ergebnisse	48
VI. Besprechung der Ergebnisse und ihre Diskussion	53
VII. Zusammenfassung	56
VIII. Literaturverzeichnis	57
Lebenslauf	64

I. Einleitung.

In dem Masse, wie von unseren Nutztieren erhöhte Anforderungen an ihre Leistungen gestellt werden, gewinnen die Umweltfaktoren an Bedeutung. Eine namhafte Grösse stellt hierbei die Fütterung dar, die alle Nährstoffe nicht nur in ausreichender Menge, sondern auch in der richtigen Relation enthalten muß, wenn die Tiere auch obendrein noch gesund, regelmässig fruchtbar und langlebig bleiben sollen. Auch in Deutschland haben die Spurenelemente durchaus eine Bedeutung, zumal wir nach der neuesten Arbeit von WÖHLBIER und KIRSCHGESSNER (80) wissen, daß z.B. Kupfer und Cobalt in unseren Futterpflanzen verbreitet in sehr geringen Mengen angetroffen werden.

Im Zusammenhang mit der Frage, in welcher Weise einem Spurenelementmangel begegnet werden kann, hat mir Herr Professor Dr. Dr. Johs. B r ü g g e - m a n n die Aufgabe gestellt, als Teil einer Gemeinschaftsarbeit den Eisen-, Mangan-, Molybdän-, Zink-, Kupfer- und Cobaltgehalt verschiedener Grasarten zu bestimmen, deren Wuchsböden unterschiedlich vorgedüngt wurden.

II. Literatur.

Zu den Spurenelementen werden heute u.a. die Elemente Eisen, Mangan, Kupfer, Cobalt, Zink und Molybdän gerechnet. Eisen wird dabei vielfach wegen seines verbreiteten Vorkommens auf der Erdoberfläche in die Kernnährstoffe eingereiht. Die Einteilung zu den Spurenelementen wird jedoch dadurch gerechtfertigt, daß dieses Metall in Pflanzen vielfach in ähnlich geringen Konzentrationen wie die anderen Spurenelemente vorkommt.

Als die ursprüngliche Quelle der Spurenelemente für Pflanzen und Tiere ist der Boden anzusehen. Die folgende Tabelle, welche von KARLSSON (38) zusammengestellt wurde, soll zeigen, in welcher Menge und in welchem Verhältnis die Spurenelemente in Gestein, Boden und Pflanzen vorkommen.

Tabelle 1

Mittlere Spurenelementgehalte in mg/kg T.S.				
		Gesteins- proben	Boden	Pflanze
Eisen	(Fe)	50 000	4 700	400
Mangan	(Mn)	1 000	900	50
Molybdän	(Mo)	2,7	--	1
Zink	(Zn)	800	200	20
Kupfer	(Cu)	100	100	6
Cobalt	(Co)	23	1	0,1

Die Pflanzen enthalten also die Spurenelemente in weitaus geringeren Konzentrationen als der Boden oder gar das Gestein. Die Annahme, daß hohe Gehalte an Spurenelementen im Boden auch entsprechend hohe Gehalte an Spurenelementen in der Pflanze zur Folge haben müssen, hat sich schon allein damit als falsch erwiesen.

In der Folge soll zunächst über das Vorkommen und die Bedeutung der Spurenelemente in Pflanzen und Tieren einiges gesagt werden.

E i s e n.

In der freien Natur ist dieses Metall freilich kein Spurenelement, es gehört vielmehr zu den vier häufigsten Elementen der Erdrinde. Sein Gewichtsanteil an der obersten 16 km-Zone der Erdkruste wird auf 4,7 % berechnet. Damit ist Eisen häufiger als die biologisch so wichtigen Elemente Phosphor, Stickstoff und Kohlenstoff.

Für die Pflanzen ist Eisen ein unentbehrliches Element. Es steht in antagonistischer Wechselbeziehung zum Mangan (54). So wird es auf manganreichen, alkalischen Böden wegen der oxydierenden Wirkung des 4-wertigen Mangans nicht oder nur schwer resorbiert. Eisenmangel hat eine Hemmung der Photosynthese der Pflanzen zur Folge und führt dadurch im Extremfall zu starker Aufhellung, Bleichsucht oder Chlorose genannt. Merkwürdigerweise kommt diese Krankheit trotz grosser Eisenvorräte im Boden und trotz des mengenmässig sehr geringen Eisenbedarfs der Pflanzen vor. Die Krankheit wird besonders in alkalischen, kalkreichen oder phosphatreichen Böden beobachtet, weil hier das Eisen in schwerlöslicher Form als Hydroxyd oder als unlösliches Phosphat vorliegt. Die schwachen organischen Säuren der Pflanzenwurzeln können hier das Metall kaum in Lösung bringen, da diese bei gegebenen Umständen vom starken alkalischen Milieu sofort neutralisiert werden.

Der Gehalt an Eisen innerhalb der Pflanze ist verschieden. Blätter und Sprosse haben einen höheren Gehalt als Wurzeln und Knollen. OELSCHLÄGER und KRIEG (52) fanden in Futterpflanzen Eisengehalte von 20-316 mg/kg (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

<u>Durchschnittliche Eisengehalte einiger Futterpflanzen.</u>	
Art:	mg/kg der Trockensubstanz:
Wiesenheu	80 - 316
Luzerneheu	60
Rotkleeheu	300
Wiesengras	90 - 110
Weide	100 - 110
Rüben	20 - 30

Im tierischen Stoffwechsel kommen diesem Metall ebenfalls lebenswichtige Aufgaben zu z.B. bei der Übertragung des Sauerstoffs. Es befindet sich im Hämoglobin, Myoglobin, in den Cytochromen sowie in den Fermenten Katalase und Peroxydase. Störungen des Eisenstoffwechsels führen zu verschiedenen Anämieformen mit verminderter Hämoglobinbildung.

Für die Eisenversorgung der Jungtiere kommen in erster Linie die vor der Geburt angelegten Reserven sowie der Gehalt der Muttermilch in Frage. Der durchschnittliche Eisengehalt der Milch beträgt 0,3 mg/kg und ist durch die Fütterung kaum zu beeinflussen (46), dagegen hängen die Reserven des Neugeborenen von der Ernährung des Muttertieres während der Trächtigkeit ab. Relativ häufig ist Eisenanämie beim Schwein, die sogenannte Saugferkel-Anämie. Sie stellt sich nach zunächst gutem Gedeihen in der ersten bis achten Lebenswoche ein, mit Teilnahmslosigkeit, Schwäche, Blässe der Haut und der Schleimhäute; der Hämoglobingehalt im Blut kann von 7-13 % bis auf 3 % hinab gesenkt sein. Meist sterben die Tiere unverhofft im Alter von drei bis vier Wochen oder verfallen in langdauerndes Kümmern. Allerdings hat die Praxis gezeigt, daß neben einem Eisenmangel ätiologisch auch noch andere Faktoren eine Rolle spielen können.

Auch beim Wiederkäuer sind Eisenmangelkrankheiten beschrieben (26). So traten in einigen landwirtschaftlichen Betrieben in der Schweiz beim Jungvieh im Alter von neun bis achtzehn Monaten Krankheiten auf, die sich in nachlassender Fresslust, Abmagerung, struppigem Fell und niedrigen Hämoglobinwerten äusserten. 300 bis 400 mg Eisen als Eisen-2-chlorid pro Tier und Tag wirkten diesen Symptomen Überzeugend entgegen.

Bei der als "salt sick" bezeichneten Mangelkrankheit kann neben dem Kupfer- und Cobaltmangel auch Eisenmangel des Futters als Ursache der Erkrankung in Frage kommen.

Der Eisenbedarf ist bei ausgewachsenen Tieren normalerweise geringer als bei Jungtieren, da das Eisen, welches z.B. beim Abbau der Erythrozyten frei wird, weitgehend zum Neuaufbau von Hämoglobin verwendet werden kann. Es ist aber durchaus möglich, daß Eisenanämien bei ausgewachsenen Tieren auftreten, wenn die Eisenzufuhr nicht ausreicht, oder aber wenn Störungen in der Resorption oder im intermediären Stoffwechsel auftreten. Für den Erhaltungsbedarf eines erwachsenen Rindes (550 kg) werden nach BRÜGGEMANN und KIRSCH (10) täglich 900 mg Eisen veranschlagt, während der Bedarf in der Wachstumsperiode der Tiere noch höher berechnet werden

muß.

M a n g a n.

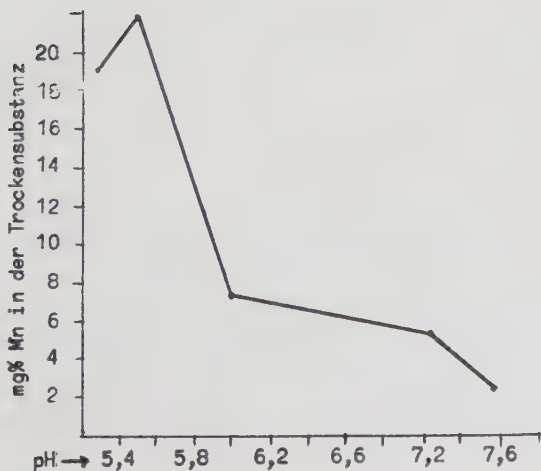
In der 16 km-Zone der Erdkruste wird das Vorkommen dieses Elementes auf 0,085 % geschätzt. Es ist somit das zweithäufigste Schwermetall der Erdrinde und kommt ausschließlich in Form seiner Verbindungen vor. 2-wertiges Mangan ist wasserlöslich und liegt als Sulfat, Karbonat und Bikarbonat vor. 3-wertiges Mangan ist schwerlöslich und 4-wertiges vollkommen unlöslich. Höherwertige Manganverbindungen sind in der Natur nicht nachgewiesen worden.

Die für die Pflanze verfügbare Menge ist vom pH des Bodens, vom Redoxpotential und von der Feuchtigkeit, welche ihrerseits einen indirekten Einfluß auf das Redoxpotential ausübt, abhängig.

Der Einfluß des Reaktionszustandes auf den Mängengehalt von Wiesenheu soll auf einer graphischen Darstellung nach KURMIES (43) veranschaulicht werden.

Tabelle 3

Abhängigkeit des von der Pflanze aufnehmbaren
Mangans vom pH-Wert des Bodens.



Der Anteil an austauschbarem Mangan nimmt mit fallendem pH des Bodens erheblich zu und umgekehrt. Allerdings nimmt bei extrem sauren Bedingungen ($\text{pH} > 5,3$) der verfügbare Anteil des Mangans wieder ab. Höchster Mangan-gehalt im Boden kann also bei ungünstigem pH kleinste Werte in der Pflanze ergeben. Umgekehrt können bei niederem pH ($5,4-5,6$) relativ grosse Mengen Mangan von der Pflanze aufgenommen werden.

Für den pflanzlichen wie für den tierischen Stoffwechsel hat Mangan lebenswichtige Funktionen zu erfüllen. So spielt es eine nicht unwesentliche Rolle bei der Chlorophyllbildung, fördert somit die Photosynthese und beeinflusst die Nitratreduktion über Nitrit zu Ammoniak sowie die Vitamin C-Synthese als Katalysator (8).

Die bekannteste unter den Mangan-Mangelkrankheiten der Pflanze ist die sogenannte Dörrfleckkrankheit des Hafers, welche auf neutralen Böden oder bei starker Kalkung vorkommt. Sie ist vor allem in nordwestdeutschen Heide- und Mooregebieten verbreitet. Die jungen Haferpflanzen wachsen zunächst normal, bleiben aber später im Wachstum stehen und färben sich gelb. Diese Chlorosen, die immer wieder als typisches Zeichen des Manganmangels auftreten, können aber auch ein Anzeichen für einen Überschuß an Mangan sein, der ebenso schädlich ist. Diese Erkrankungsform tritt aber wiederum nur auf sehr sauren Böden auf. Man vermutet, daß es sich hier in Wirklichkeit um eine Eisenmangelchlorose handelt, zumal das Eisen vom überschüssigen Mangan verdrängt werden soll (55). Mangandüngungsversuche von PAPENDICK (53) zeigen einen deutlichen Antagonismus zwischen Eisen und Mangan im Boden, so daß bei Manganreichtum die Verwertung des im Boden vorhandenen Eisens reduziert ist. Bei Manganüberschuß hilft starke Kalkdüngung, wodurch das Mangan im Boden schwerer aufnehmbar wird. Auch durch Düngung mit wasserlöslichen Phosphaten, z.B. Superphosphat, kann ein Manganüberschuß biologisch neutralisiert werden. Es entsteht hierbei dann unlösliches, für die Pflanzen nicht verwertbares Manganphosphat.

Der Mangangehalt der Kulturpflanzen schwankt in weiten Grenzen, Gräser sollen durchweg höhere Werte aufweisen als Leguminosen (36). GRASHUIS (24) hält den Mangangehalt des Futters für Milchtieret mit 10 mg % in der Trockensubstanz als ausreichend. HASLER (28) gibt den Mangangehalt des Durchschnittsfutters von Schweizer Wiesen mit 3-50 mg % in der Trockensubstanz an.

Dieses Spurenelement hat einen Einfluß auf eine Anzahl von Fermenten, und damit auf die Intensität einer Reihe von intermediären Stoffwechselprozes-

sen. Manganmangel bei Tieren äussert sich unter anderem in lecksuchtartigen Erscheinungen. Weiterhin werden beobachtet schlechte Rumpfentwicklung und geringer Bauchumfang, struppiges Haarkleid, Störungen im Geschlechtszyklus, häufiges Verkalben. Bei Kaninchen wurden lebensunfähige Junge geboren; männliche Tiere zeigten Spermien- und Testikeldegeneration. Die Perosis der Hühner ist eine - gewöhnlich im Alter von zwei bis sieben Wochen bei Intensivzucht ohne Auslauf und Fütterung mit Knochenmehl ohne Zusätze von Grünfutter - häufig vorkommende Erkrankung. Als erste Krankheitssymptome werden zunächst beiderseitige oder nur einseitige Schwellung des Fersengelenkes beobachtet, Verkrümmung, Verkürzung und Verdrehung der Tibia, in höhergradigen Fällen Abgleiten der Achillessehne vom Fersengelenk. GALLUP und NORRIS (22) führen die Perosis entschieden auf Manganmangel zurück, da sie sie durch manganfreie Nahrung erzeugen können. Füttert man diese Tiere mit 30 mg Mangansulfat im kg Futtergemisch, so unterbleibt die Krankheit. - Füttert man die Hühner manganarm, so enthalten auch die von ihnen gelegten Eier zu wenig Mangan. Die aus diesen geschlüpften Hühnchen erkranken dann ebenfalls an Perosis. Die Krankheit kann jedoch verhütet werden, wenn man in die Eier bereits vor dem Bebrüten verdünnte Mangansalzlösungen einspritzt. -

Im Gegensatz zu den Mangan-Mangelkrankheiten stehen die Krankheiten, welche durch Manganüberschuß verursacht werden. Manganüberschuß führt zu einem gesteigerten Verbrauch und damit zu niedrigen Gehalten an Vitamin B₁ im Serum (69). Auch konnte durch ein Überangebot eine Depression des Calcium-Stoffwechsels nachgewiesen werden (56).

Während Mangan beim Tier die Hämoglobinbildung fördert und aus diesem Grunde zur Heilung von Anämien schon seit längerer Zeit mit Erfolg verwendet wird, kann eine grössere Überdosierung ihrerseits eine Anämie auslösen (70). So wird auch im Zusammenhang mit der infektiösen Anämie bei Pferden dem Mangan eine hämolytische Wirkung zugeschrieben (68). Die Krankheit tritt nämlich in Gegenden gehäuft auf, in denen Weidefutter äusserst hohe Werte (60-120 mg % in der Trockensubstanz) zeigt.

Der tägliche Manganbedarf für Großtiere liegt bei etwa 1 bis 1,5 g (24). Versuche von BRÜGGEMANN (11) ergaben, daß die retinierte Menge an Mangan immer proportional der aufgenommenen ist (Versuche an Großtieren).

M o l y b d ä n.

Am Aufbau der 16 km-Erdrinde ist das Molybdän mit 0,0008 % beteiligt.

Molybdän nimmt unter den Spurenelementen insofern eine gewisse Sonderstellung ein, als es in alkalischem Milieu mobilisiert und in saurem Bereich schwer verfügbar wird. So fördert eine intensive Kalkung die Aufnahmefähigkeit des Molybdäns bei Pflanzen. Allerdings kann hierdurch wiederum ein Manganmangel ausgelöst werden (60).

Ausser durch Calcium wird die Molybdänaufnahme durch Phosphate und Sulfate beeinflusst. Während durch Phosphate eine Molybdänanreicherung in den Pflanzen auftreten kann, wird durch Sulfate die Aufnahme des Molybdäns gehemmt.

Molybdän und Mangan haben einen Einfluß auf die Konzentration der freien Aminosäuren in der Pflanze (29). Bei niederem Molybdängehalt ist nämlich der Aminosäuregehalt gering, bei geringem Mangangehalt findet man dagegen höhere Werte (19).

Das Metall soll ausserdem im N-Stoffwechsel sowohl der Bakterien, als auch der Pflanzen eine Rolle spielen und an der Nitratverwertung beteiligt sein (75).

Als Mangelsymptome bei Pflanzen sind vor allem Krankheitserscheinungen bei Tomaten bekannt: Sprenkelung der Blätter, Absterben der Blattränder, Blatteinrollung und Blütenabfall.

Molybdän kommt in den Pflanzen in kleinen Mengen weit verbreitet vor. Nach HOAGLAND (31) enthalten Pflanzen 0,01 bis 0,9 mg % Molybdän in der Trockensubstanz. Bei Gräsern mit 0,003 bis 0,007 mg % Molybdän in der Blatztrockenmasse waren noch keine Mangelsymptome zu beobachten (35).

Das Wachstum von Gräsern und Leguminosen wird durch Molybdän nicht beeinflusst, jedoch findet eine Anreicherung dieses Elementes in den Pflanzen statt (67). Leguminosen speichern relativ mehr Molybdän als Gräser. Molybdän-Düngungen werden vor allem in Australien durchgeführt, wobei entweder Natriummolybdat (Na_2MoO_4) oder Ammoniummolybdat ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) verwendet werden. In Florida erkranken Orangen- und Zitronenbäume gelegentlich an einer als "yellow spot" (Gelbfleckigkeit) bezeichneten Molybdän-Mangelkrankheit. Diese kann nach STEWARD (49) durch Bespritzen der Bäume mit Natriummolybdatlösung (1 g in 4 ltr. Wasser gelöst) geheilt werden.

Die Molybdänwirkungen beim Tier sind bisher vor allem nur in toxischer Hin-

sicht bekannt geworden. Nicht selten treten in Südwest-England auf Weiden mit hohem Molybdängehalt Schäden bei den Weidetieren auf. Als toxische Grenze im Futter werden für Rindvieh 1 mg % Molybdän in der Trockensubstanz angegeben (49). Die Krankheitssymptome erstrecken sich in erster Linie auf Durchfälle beim Rindvieh, dort als "teart" bekannt, und Haematuria vesicalis (Blutharnen) bei Schafen. Diese Symptome verschwanden jedoch nach Verfütterung von 2 g Kupfersulfat pro Tier und Tag. Neuere Beobachtungen haben ergeben (52), daß Molybdän die Kupferkonzentration der Gewebe erschöpfen und den Kupferstoffwechsel wesentlich stören kann. Molybdän scheint das Kupfer in einer Form festzulegen, so daß dieses vom Gewebe nicht mehr ausgenutzt werden kann oder aber die kupferhaltigen Enzyme in ihrer Wirkung aufhebt (52).

Über den wirklichen Molybdänbedarf bei Tieren ist bisher nur wenig bekannt. Er beträgt für eine ausgewachsene Ratte 0,5 µ Molybdän pro Tier und Tag. Größere Gaben von Molybdän, etwa 500 mg % Natriummolybdat im Futter, hatten den Tod der Tiere innerhalb kurzer Zeit zur Folge (49). Bei 50-100 mg % des Futters (gemessen in der Trockensubstanz) war das Wachstum der Tiere stark reduziert. Kupferationen von 10 mg % beseitigten die Toxizität von Futter, welches 40 mg % Molybdän enthielt.

Z i n k .

Der mittlere Gesamtgehalt des Zinks im Boden wird mit 0,005 % gemessen im lufttrockenen Boden angegeben.

Dieses Metall ist sowohl für den pflanzlichen wie für den tierischen Stoffwechsel in Form seiner Verbindungen von Bedeutung.

Die Wirkungsweise des Zinks im pflanzlichen Organismus ist allerdings zum Teil noch unklar. Zink spielt offenbar bei biologischen Oxydationen und Reduktionen eine nicht unbedeutende Rolle, und zwar vermutet man, daß Eisen und Mangan bei den Redoxvorgängen, vor allem bei Anlagerung und Abspaltung von Sauerstoff, Zink und Kupfer dagegen für die Anlagerung und Abspaltung von Wasserstoff verantwortlich gemacht werden müssen (61). - Die Verfügbarkeit für Pflanzen geht der des Mangans parallel, und zwar so, daß ein fallender prozentualer Anteil an Zink ergibt (6). Ernsthaftige Zinkmangelerscheinungen bei Pflanzen sind bis jetzt in Deutschland

kaum vorgekommen. In Ungarn, Holland, Dänemark und der Schweiz wurde an Apfelbäumen die sogenannte "Rosettenkrankheit" beobachtet, bei der sich bereits im Frühjahr Rosetten von kleinen Blättchen mit chlorotischer Sprengelung entwickeln. Diese Krankheit ist in den USA vor allem beim Steinobst weit verbreitet und dort als "little leaf disease" bekannt. Man kann sie heilen durch winterliche Spritzungen mit 5 %iger Zinksulfatlösung bzw. durch Sommerspritzungen mit 1,5 %iger Zinksulfatlösung.- In Kalifornien und Florida treten bei Blättern von Orangen- und Zitronenbäumen gelegentlich gelbliche Verfärbungen auf. Die Maisernten in Florida fallen stellenweise gänzlich aus, die Blättchen werden dann zwischen den Adern gelblich, später weiß, daher auch die Bezeichnung "white bud". Düngt man mit 25 kg Zinksulfat pro ha, so unterbleiben diese Krankheitserscheinungen (57).

Nach Untersuchungen von KARLSSON (39) ist der Zinkgehalt der Kulturpflanzen ziemlich einheitlich. Chlorophyllreiche Pflanzen haben höhere Werte als chlorophyllarme. Grüne Blätter sind zinkreicher als gebleichte. Verschiedene Gras- und Kleearten unterscheiden sich in ihrem Zinkgehalt kaum. Ihre Werte lagen in Mittelschweden zwischen 2 und 3 mg %. Düngung mit Kalium und Phosphor beeinflussen den Zinkgehalt nicht; ebensowenig die Anwendung von Kupfer, Mangan, Molybdän und Cobalt. Zinksulfatgaben wirken sich erst dann sichtbar aus, wenn 50 kg/ha gedüngt wurden (39). - TODD, ELVEHJEM und HART (71) konnten eine kombinierte Wirkung von Vitaminen und Zink nachweisen. Versuche an Ratten, bei denen in einem Fall 0,16 mg % Zink zur Tagesration, zusätzlich aller wichtigen Vitamine, gefüttert wurde, zeigten geringeres Wachstum gegenüber Vergleichstieren, die zu derselben Ration pro 100 g 5 mg Zink erhielten (71). DRINKER, THOMPSON und MARSH (14) verfütterten längere Zeit hindurch anorganische und organische Zinksalze an Ratten, ohne daß dadurch die ursprüngliche Zinkverteilung wesentlich geändert wurde. Die Hauptmenge des resorbierten Zinks wurde wieder durch die Nieren ausgeschieden. Der jeweilige Zinkgehalt eines Organismus scheint somit ein gegebener zu sein und nicht ohne weiteres durch den Zinkgehalt der Nahrung beeinflusst zu werden (62). - Im Pankreas aktiviert Zink das Insulin (15), zu dessen Molekülbau es gehört. EISENBRAND und SIENZ (16) fanden bei Insulinmangel im Pankreas der Diabetiker durchschnittlich weniger Zink als in normalen Organen, obwohl auch in der Bauchspeicheldrüse sehr viel mehr Zink vorhanden ist, als dem Insulingehalt entspricht. Zinksalze beeinflussen den Kohlehydratstoffwechsel, wobei die Wirkung wahrscheinlich über das Insulin geht. An Kleintierversuchen wurden durch hohe Zinkdosen (1 mg Zink pro kg K.G.) Hyperglycämie und Glucosurie hervorgerufen. Wurden die Zink-

dosen herabgesetzt, so verschwand die Glucosurie und später auch die Hyperglycämie (78).

Zinkmangelerscheinungen beim Tier sind bisher bei Ratten beobachtet worden. Sie äussern sich in erhöhter Sterblichkeit, mangelndem Wachstum, Haarausfall, Hyperkeratose der Haut und Schleimhaut und herabgesetzter Resorption (77). Durch Kupfersalze konnten diese schädlichen Wirkungen einigermaßen ausgeglichen werden. Zinküberschuß, 0,7 % der Tagesration, verursacht bei Ratten eine microzytäre hypochrome Anämie, der man hinsichtlich der Hämoglobininwerte mit Eisen-, Kupfer- und Cobaltsalzen vorbeugen konnte. Bei Schweinen treten Wachstums- und Verdauungsstörungen sowie Steifheit der Gliedmassen auf (33). - Die letztgenannte Tierrasse zeigt in neuerer Zeit stellenweise eigenartige Hauterkrankungen, die als Parakeratose der Schweine angesprochen wird. Sie tritt vornehmlich dann auf, wenn eine Getreidemastfütterung durchgeführt wird und soll durch grössere Zinkgaben geheilt werden können.

Die Krankheit befällt vorwiegend solche Schweine, die in der achten bis zwölften Lebenswoche stehen; jedoch können auch ältere Tiere von dieser Krankheit befallen werden. Die auffälligsten Symptome dieser Krankheit sind bereits im Jahre 1953 von KERNKAMP und FERRIN (40) beschrieben worden. Sie beginnt mit einer Rötung der Haut an den Gliedmassen, insbesondere an den Innenseiten der Hinter- und Vorderbeine sowie der ventralen Brust- und Bauchwand, des Schwanzes, des Kopfes und der Ohren. Die Tiere zeigen hochgradigen Juckreiz. Typisch soll das Scheuern in hundesitziger Stellung sein (5). Im Bereich der geröteten Hautpartien bilden sich zahlreiche linsengrosse Knötchen; nach einigen Tagen tritt Verschorfung ein. Die Hautveränderungen können später von diesen Flächen auf die gesamte Körperoberfläche übergreifen. Mit dem Krankheitsbeginn ist vielfach Durchfall verbunden. Die Letalität ist sehr gering, jedoch ist die Futteraufnahme während der Krankheitsdauer bei den Tieren stark herabgesetzt, so daß grosse wirtschaftliche Schäden durch ungenügende Gewichtszunahmen auftreten.

Für das Zustandekommen dieser Krankheit möchte man in erster Linie einen Zinkmangel im Futter verantwortlich machen, zumal nach Verabreichung grösserer Zinkmengen ein Heilungseffekt erzielt werden kann. LUECKE, HOEFER, BRAMMELL und THORP (47) haben in diesem Zusammenhang einen nicht uninteressanten Versuch durchgeführt, der gezeigt hat, daß ein auslösendes Moment für diese Erkrankungsform der überhöhte Gehalt an Calcium und Phosphor im Futter darstellen kann.

Die genannten Autoren fütterten während acht Wochen zehn 6 Wochen alte Ferkel mit einer Ration, welche 1,5 % Ca und 0,30 % P (normal 0,65 % Ca und 0,45 % P) enthielt. Bei allen Tieren war nach der 4. Versuchswoche Parakeratose aufgetreten. - Eine 2. Gruppe von ebenfalls 10 Schweinen desselben Alters erhielt zu diesem Grundfutter 20 p.p.m. Zink eingemischt. Hier erkrankte nur 1 Tier. - Weitere 10 Tiere wurden mit demselben Kost gefüttert, nur mit 0,98 % Ca und 0,70 % P. Ohne Zinkzusatz erkrankten 3 Tiere an Parakeratose. - Die 4. Gruppe, die wiederum aus 10 Ferkeln bestand, bekam zu dieser Kost 20 p.p.m. Zink zugesetzt. Hier wurden keine Hautveränderungen beobachtet.

Hieraus resultiert, daß ein erhöhter Ca- oder P-Gehalt in einem Getreidemastfutter für das Zustandekommen der Parakeratose ein prädisponierender Faktor darstellt, der durch erhöhte Zinkgaben therapeutisch beeinflusst werden kann. Ob daraus ein erhöhter Zinkbedarf abgeleitet werden kann, ist jedoch noch nicht untersucht, womit die Frage noch unbeantwortet bleiben muß.

Bedarfszahlen für Zink sind nur von Kleintieren bekannt. Bei Mäusen liegen die Werte bei 5 $\frac{1}{2}$ pro Tier und Tag. Der Bedarf des Menschen mit 10-20 mg täglich wird mit der Nahrungsaufnahme gewöhnlich gedeckt.

K u p f e r.

Der durchschnittliche Anteil von Kupfer an der mit 15 km bemessenen Erdkruste wird mit 0,01 % angegeben.

Die Wirkungsweise des Kupfers in Pflanzen ergibt sich aus den Krankheits-symptomen. Kupfer und Eisen spielen bei der Chlorophyllsynthese eine wichtige Rolle. Weiter wirkt sich Kupfer auf das generative Wachstum der Pflanzen aus. Ebenso ist es als Katalysator bei verschiedenen Oxydations- und Reduktionsvorgängen beteiligt. Die in vielen Pflanzen nachweisbare Ascorbinoxidase ist ein Kupferprotein (51). Dieses Enzym katalysiert z.B. die Oxydation von Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure. Als weitere Enzyme, die Kupfer enthalten, sind Ascorbinsäure-Oxydase, p-Phenylendiamin-Oxydase, Polyphenol-Oxydase sowie Tyrosinase zu erwähnen. Während des katalytischen Prozesses scheint das Kupfer aus dem 2-wertigen in den 1-wertigen Zustand überzugehen (12). Kupfermangel in den Pflanzen finden wir vor allem, wenn sie auf Podsolen und Niedermooren stehen (76). Bei zu starker Stickstoff-

und Kalkdüngung kann ebenfalls ein relativer Kupfermangel auftreten (9). Die unterste Grenze der Kupferkonzentration im lufttrockenen Boden liegt bei 0,15 bis 0,3 mg %. Andererseits kann eine übermäßige Kupferdüngung die Manganfestlegung fördern und die Eisenaufnahme zurückdrängen (19).

Die durch Kupfermangel verursachten Schäden bei Pflanzen sind als Urbarmachungskrankheit oder Heidemoorkrankheit bekannt. Die Blattspitzen, insbesondere des Hafers, werden weiß, bei der Gerste färben sich die Blätter gelblich, bei Weizen sind sie gelblich gefleckt. Der Rasen sieht gelblich blaß aus. Rüben verkümmern, da ihre Blätter gelb werden und verwelken. Der Körnerertrag des Getreides ist im Vergleich zum Strohertrag auffallend niedrig; ebenso sind die Samenerträge bei Kleearten und Gräsern minimal. - Zur Verhütung der Kupfermangelschäden können folgende Maßnahmen ergriffen werden:

1. Man bepflanzt Heide- und Moorböden mit Pflanzen, welche ein starkes Aufnahmevermögen für Kupfer besitzen. So zeigt Schwarzhäfer ein viel stärkeres Aufnahmevermögen als die anderen Hafersorten (63). Kleearten speichern mehr Kupfer als Gräser. Unter den Gräsern zeigt Wiesenrispe das stärkste Aufnahmevermögen (2,08 mg %), Knaulgras nur die Hälfte (1,0 mg %) und Lieschgras etwa nur ein Viertel davon (20).
2. Durch die Düngung mit Kupfer kann der Gehalt an Kupfer in den Pflanzen günstig beeinflusst werden. SVANBERG (69) berichtet von langjährigen Kupferdüngungsversuchen in Schweden, machte allerdings die Feststellung, daß Kupfer sich nur langsam in die tieferen Bodenschichten bewegt und daher eine wesentliche Erhöhung der Kupferwerte im Heu erst relativ spät stattfindet. Im Hinblick auf die Tierernährung müßte deshalb eine Düngung mit Kupfer bereits vor dem Auftreten von Mangelscheinungen, d.h. prophylaktisch oder aber durch Kupferzulagen zur Fütterung ersetzt werden.

Die Bedeutung des Kupfers für das Tier ist nicht weniger wichtig. Es wird zur Blutbildung benötigt und wirkt als Katalysator bei der Hämoglobinsynthese (11). So konnte bei Kleintieren durch Kupfermangel Anämie erzeugt werden, die ein Ergrauen der Haare zur Folge hatte.

Beim Großtier äußert sich Kupfermangel mit Lecksucht, Appetitlosigkeit, Durchfall und Anämie. Die im südwestlichen Australien bekannte "falling disease" der Rinder steht in ursächlichem Zusammenhang mit Kupferman-

gel (34). Diese äussert sich in einer makrocytären hyperchromen Anämie. Die "coast disease" der Schafe und Rinder sowie die häufig mit dieser Krankheit vergesellschaftete Ataxie der Lämmer, haben ebenfalls ihre Ursache in einem Kupfermangel des Bodens und damit der Pflanzen. In Gegenden wie in Südbaden, und dort vor allem im Schwarzwald, kommt Zungenschlagen beim Rind relativ häufig vor; der absolute Kupfergehalt des Heues wird dort mit 0,057 bis 0,15 mg % in der Trockensubstanz angegeben (3), während erst ein Kupfergehalt von 0,5 mg % im Heu als normal angesehen werden kann. Demgegenüber schließt TRAULSEN (72) aus seinen Untersuchungen, daß ein Zusammenhang zwischen Kupfermangel und Lecksucht nicht bestünde, da das Heu aus lecksuchtkranken Betrieben in Schleswig-Holstein im Kupfergehalt höher liege, als solches aus gesunden Betrieben. Nach SCHERMER (64) ist nicht Mangel an Kupfer Ursache der Lecksucht, sondern er vermutet, daß dem Heu auf Moorweiden lebenswichtige Aminosäuren fehlen. Er brachte die Krankheit zum Verschwinden, wenn er neben Lecksuchtheu auch noch Hafer fütterte. Nach ihm ist die Lecksucht keine Mineralstoff-, sondern eine Eiweißfrage. Eingehende Untersuchungen, die von KRZYWANIEK und BRÜGGEMANN (42) durchgeführt worden sind, führten zu der Schlußfolgerung, daß die Lecksucht keine einfache Mangelkrankheit im Sinne des Fehlens eines Mineralstoffes darstellt. Ihre Entstehung ist sicherlich nicht einheitlich, sondern es bewirken die verschiedensten Ursachen Erkrankungen, die mit dem Sammelnamen "Lecksucht" bezeichnet werden. KRZYWANIEK und BRÜGGEMANN (42) sind deshalb der Auffassung, daß es nicht zulässig sei, die Lecksucht eine Kupfermangelerkrankung zu nennen, sondern es liegen Stoffwechselstörungen der organischen und anorganischen Substanzen vor, die allgemeiner Natur sind und nicht durch den Mangel an einem einzigen bestimmten Element zu erklären sind. Es bestünde jedoch die Wahrscheinlichkeit, daß bei der wichtigen Rolle, die einzelne Spurenelemente auf Enzym- und Vitamineinwirkungen auszuüben vermögen, auch ihre Beteiligung bei der Lecksuchterkrankung in Frage kommt.

Neben Mangelerscheinungen bei Tieren sind auch toxische Schäden bekannt geworden, vor allem bei Schafen und Rindern. 80 g Kupfersulfat sind für einjährige Rinder aber auch für Kühe giftig. Die letale Dosis für Großtiere beträgt 200-400 g Kupfersulfat.

Der tägliche Kupferbedarf bei Schafen wird mit 50-100 mg Kupfer pro Tier und Tag angegeben, während Werte unter 50 mg bereits Störungen in der Wollproduktion erkennen lassen (45); man spricht von "steely wool". In

Bilanzversuchen an Großtieren, von BRÜGGEMANN, DREPPER und TIEWS (11) durchgeführt, ergab sich eine Kupferaufnahme von 18,5 mg pro Jungrind und Tag. Aus der gleichmässigen Kupferbilanz und der konstanten Kupferretention der Tiere wurde geschlossen, daß der Kupferbedarf der Tiere dadurch gedeckt war (11). Ob die Aufnahme an Kupfer dabei wesentlich höher lag als der wirkliche Bedarf, ist ungeklärt, da Kupferbedarfszahlen für Rinder nicht bekannt sind.

C o b a l t

Der Anteil des Cobalts an der 16 km dicken Erdkruste beträgt 0,0018 %.

Die Cobaltgehalte der Böden stehen vielfach in direkter Beziehung zu den Cobaltmangelkrankheiten bei Tieren. Der Cobaltgehalt von Mangelböden liegt zwischen 0,01 und 0,3 mg %, der der gesunden zwischen 0,4 und 4,0 mg % gemessen im lufttrockenen Boden. Gesunde Böden enthalten also das 20- bis 100-fache an Cobalt als die sogenannten "kranken" Böden. WEHRMANN (76) konnte eine direkte Abhängigkeit der Cobaltgehalte der Futterpflanzen von den Cobaltvorräten der Böden in Schleswig-Holstein nachweisen. Jedoch scheint auch eine gewisse Abhängigkeit der verfügbaren Cobaltmengen im Boden von dessen pH-Wert zu bestehen. Die Beziehung zwischen Bodenreaktion und Cobaltgehalt der Pflanzen ist dabei aber nicht so deutlich wie beim Mangan.

Die Gehaltszahlen der Pflanzen an Cobalt schwanken in einem grossen Bereich. So lagen die Werte des Weidefutters von den Marlborough-Weiden (Neuseeland) zwischen 4 und 40 % Cobalt in der Trockensubstanz. Futterpflanzen mit weniger als 4 % Cobalt müssen im allgemeinen als cobaltarm angesprochen werden. Trotzdem gibt es aber viele "gesunde" Weiden, deren Gräser nur 2 bis 4 % Cobalt enthalten, während andere mit 7 bis 15 % Cobalt Mangelkrankheiten verursachen. Der Cobaltgehalt der Pflanzen hängt aber nicht allein von den Vorräten an Cobalt im Boden, sondern auch von der Aneignungsfähigkeit der Pflanzenart ab. BEESON (4) untersuchte so das Cobaltaufnahmevermögen verschiedener Pflanzen und fand dabei beträchtliche Unterschiede.

Der Cobaltgehalt der Pflanzen läßt sich aber auch durch Düngung beeinflussen. Eine Düngung mit Cobaltsalzen steigerte den Cobaltgehalt der Weide-

pflanzen um etwa das 2- bis 3-fache gegenüber ungedüngten Parzellen (58). Über die Wirkung verschiedener Cobaltsalze liegen keine eindeutigen Ergebnisse vor. Es scheint jedoch, daß Chlorid nachhaltiger wirkt als Nitrat. Für die Höhe der Cobaltanreicherung ist dabei in erster Linie die Menge der Düngergabe sowie die Einwirkzeit maßgebend (73). Die maximale Steigerung, welche bisher durch Düngung mit 2670 g/ha Cobaltsulfat erreicht wurde, betrug das 16-fache (von 10 auf 160 μ % Cobalt) nach 7,5 Monaten.

Für die Tierwelt ist Cobalt ein lebenswichtiges Spurenelement. Übereinstimmend wird jedoch berichtet, daß nur bei Rindern und Schafen Cobaltmangel zu beobachten ist. Die Funktion des Cobalts zur Aktivierung der Leistungen der Pansenflora ist seit längerer Zeit bekannt. Beim Mangel an diesem Metall sinkt die Produktion des lebenswichtigen Vitamins B₁₂, welches allein 4 % Cobalt enthält. Kleine Gaben von Vitamin B₁₂ können das Cobalt nicht ersetzen, wogegen mit grossen Mengen bei kranken Lämmern günstige Wirkungen erzielt worden sind (57). Fehlt Cobalt in der Futterpflanze oder ist es in zu geringer Konzentration vorhanden, so treten beim Tier typische Mangelercheinungen auf, die unter verschiedenen Bezeichnungen bekannt geworden sind. In Australien als "coast disease" und "enzootic marasmus", in Neuseeland als "bush sickness", in den Küstengebieten von Florida als "salt sickness" und in Schottland als "pine disease". Die Krankheit äussert sich in raschem Abmagern des Viehs, Beschleunigung der Herz- und Atemtätigkeit, Rückgang der Milchleistung, Ausbleiben des Rinderns, Frühgeburten und Todesfällen. Die Kühe werden im allgemeinen unmittelbar nach dem Kalben befallen. Am häufigsten erkranken jedoch 6 bis 18 Monate alte Rinder, ausserdem Schafe in jedem Alter. Bei chronischem Verlauf bessert sich vielfach der Ernährungszustand, falls ein Alter von 1 bis 1 1/2 Jahren erreicht wird, doch bleiben die Tiere klein und entwickeln sich schlecht. - Ebenso zeigt die in jüngster Zeit auch von BAUER (3) beschriebene Semper- oder Hinschkrankheit im Hochschwarzwald ähnliche Krankheitserscheinungen, wie sie für Cobaltmangel beschrieben wurden. In erster Linie werden Jungtiere betroffen; sie bleiben in der Entwicklung zurück und zeigen kümmerliches Aussehen. Die Freßlust läßt beträchtlich nach, der Appetit wird launenhaft. Selbst Vollmilch wird nicht mehr genommen. Auch in jeder Hinsicht gutes Zusatzfutter wird verschmäht. In auffälliger Weise werden wertlose und verschmutzte Futtermittel von den Tieren vorgezogen. Die Haut wird derb und ist nicht mehr abhebbar; das Haarkleid glanzlos und struppig. Die Sterblichkeit bei Jungtieren ist in schweren Fällen hoch. Tägliche

Beigaben kleinster Mengen Cobalt als Cobalddchlorid im Futter, bei Jungvieh 0,5 mg und bei Kühen 1,0 mg, lassen die Krankheitssymptome in kurzer Zeit verschwinden. Eine parenterale Verabreichung von Cobalt war jedoch bei Wiederkäuern ohne Erfolg, während orale Gaben schnell wirkten, eine Beobachtung, die geeignet ist, auf die Wirkung dieses Metalls vor allem im Darmkanal hinzuweisen.

Hohe Cobaltdosen wirken toxisch. 3 bis 6 mg Cobalt pro kg Körpergewicht erzeugten beim Hund Polyzythämie (21). Beim Rind scheint die Toleranz für Cobalt hoch zu sein. 50 mg pro kg und Tag erzeugten keine Polyzythämie (23), jedoch waren in einem Fall 90 mg Cobalt pro 100 kg Lebendgewicht beim Kalb toxisch (27). - Der Cobaltbedarf bei Haustieren wurde von FAIRBANKS (18) mit 100 % in der Trockensubstanz des Futters angegeben. Nach neueren Untersuchungen liegt der Cobaltbedarf jedoch wesentlich tiefer. JORDAN (37) gibt für Lämmer 7 % im Futter als Mindestbedarf an.

Arbeitsplan

Die Betrachtung der einzelnen Elemente zeigt auf, daß sie für die tierische Ernährung eine wesentliche Rolle spielen. Je nach Bodenstruktur ist jedoch auch in der Bundesrepublik mit einem Mangel dieser Elemente im Futter der Tiere zu rechnen. Ein solches Mißverhältnis von Spurenelementen in den Nahrungsstoffen kann einmal dadurch bedingt sein, daß der Boden hiervon wenig enthält, wie es z.B. im Schwarzwald mit geringen Cobaltkonzentrationen der Fall ist, und zum anderen dadurch, daß die Verwertbarkeit dieser Metalle für den pflanzlichen Stoffwechsel zu gering ist.

Die Konsequenz aus dieser Situation ist:

1. In solchen Fällen den Boden mit verwertbaren Spurenelementen zu versorgen, oder
2. die Ausnutzbarkeit der Metalle durch die Pflanze zu heben, bzw.
3. Spurenelementsalze direkt an Tiere zu verfüttern.

Die vernünftigste Lösung wird in Mangellagen stets in der Abstellung der Ursache begründet sein, was hier bedeutet, daß dem Boden entsprechende Spurenelemente zugefügt werden, die dann von den Pflanzen resorbiert dem

Tier mit seiner Nahrung in genügender Menge zur Verfügung stehen. Im akuten Krankheitsfall muß eine direkte Verabfolgung von Spurenelementen vorgenommen werden, die danach als Sicherungszusatz für eine Zeit beibehalten werden können. Werden Spurenelemente über den Boden an die Pflanzen herangebracht, so kann dies über eine Steigerung ihres jeweiligen Gehaltes an den Metallen zu einer besseren Ausnutzung und Verwertung anderer Stoffe führen, letztlich sogar zu einer Vermehrung der Ertragsleistung auf einer vorgegebenen Fläche.

Um dieses Problem einmal bei einheimischen Verhältnissen studieren zu können, wurde auf Anregung des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, in Zusammenarbeit mit der Bayerischen Landesanstalt für Tierzucht ein Düngungsversuch durchgeführt. Einer ungedüngten Kontrollwiese stand eine ebenso grosse Fläche zur Verfügung, die nur mit Spurenelementen, und eine dritte, die mit einer Volldüngung (Stickstoff, Phosphor, Kalium und Spurenelementen) vorbehandelt wurde.

Mir wurde die Aufgabe zuteil, die auf diesen Wiesen in zwei Vegetationsperioden im Jahre 1954 und 1955 gewachsenen Gräser auf den Gehalt an Spurenelementen Eisen, Mangan, Molybdän, Zink, Kupfer und Cobalt zu analysieren.

III. Die zu den Versuchen benutzten Flächen, deren botanischer Bestand und die Düngungsmaßnahmen.

Für die Versuche stand eine Dauerwiese auf spurenelementarmem Boden zur Verfügung, die etwa 7 Jahre lang vollständig ungedüngt geblieben war. Eine gelegentliche Übergüllung kann stattgefunden haben. Das Grundstück lag auf dem Betrieb B. bei W. im Isartal.

Bodenverhältnisse

Der Boden der Versuchswiesen weist einen Gehalt von 92,14 % organischer Substanz auf. Der Kaligehalt mit 10,8 mg % ist schlecht, die Phosphorsäureversorgung mit 12,0 mg % im lufttrockenen Boden dagegen gut (25).

Bei einer Reaktionszahl von $\text{pH} = 4,9$ in KCl gemessen, ist der Boden sauer. Es handelt sich hier um einen Hochmoor-Rohhumusboden.

Der Spurenelementgehalt des Bodens ist nicht bekannt.

Klima und Lage

Bei einer Meereshöhe von 600 m ü.N.N. beträgt die langjährige, durchschnittliche Niederschlagshöhe in der Versuchsgegend 1 200 bis 1 400 mm, wobei Regenmengen bis zu 250 mm in den Frühjahrs- und Sommermonaten keine Seltenheit sind. Die mittlere Zahl der frostfreien Tage beläuft sich auf 157 jährlich. Die monatliche Niederschlagsmenge während der Vegetationszeit in den Versuchsjahren 1954/1955 ist in Tabelle 4 niedergelegt.

Tabelle 4
Niederschlagsmengen in den Sommermonaten auf den Versuchs-
feldern (nach GROSS, 24).

Monat:	1954	1955
April	62 mm	123 mm
Mai	122 mm	142 mm
Juni	122 mm	158 mm
Juli	330 mm	275 mm
August	142 mm	115 mm
September	161 mm	128 mm

Durch diese aussergewöhnlich hohen Niederschlagsmengen während der Wachstumszeit wurde bei hoher Futterwüchsigkeit ein ausgesprochen "nasses" Futter von geringem Wert erzeugt. Da durch die anhaltende Schlechtwetterlage auch die Erntemaßnahmen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden waren, war die Heuqualität in diesen Jahren minderwertig.

Pflanzenbestand

Die prozentuale Bestimmung der einzelnen Pflanzen erfolgte nach KLAPP und STÄHLIN (66). Sie wurde von der Bayerischen Landesanstalt für Tierzucht in Grub durchgeführt und ergab für beide Vegetationsperioden:

Gräser	85 %
Leguminosen	5 %
Kräuter	10 %.

Düngung

Die Versuchsfläche war mindestens seit 1948 nicht mehr gedüngt worden. Nach mündlicher Mitteilung (25) soll lediglich einmal eine Übergütlung stattgefunden haben.

In den Versuchsjahren 1954 und 1955 wurden 3 Teilstücke à 1/4 ha (2 500 qm) abgegrenzt, die folgende Düngung erhielten:

<u>Parzelle 1</u> Spurenelemente	<u>Parzelle 2</u> Volldünger und Spurenelemente
0,500 kg $MgSO_4$ · 7 H_2O	13,000 kg rein N (NO_3^- ; NH_3)
0,270 kg $MnSO_4$ · 5 H_2O	13,000 kg P_2O_5
0,152 kg $CuSO_4$ · 5 H_2O	21,000 kg K_2O
0,090 kg $ZnSO_4$ · 7 H_2O	0,500 kg $MgSO_4$ · 7 H_2O
0,005 kg $CoSO_4$ · 7 H_2O	0,270 kg $MnSO_4$ · 5 H_2O
	0,152 kg $CuSO_4$ · 5 H_2O
	0,090 kg $ZnSO_4$ · 7 H_2O
	0,005 kg $CoSO_4$ · 7 H_2O
<u>Parzelle 3</u> = ungedüngt.	

1954 erfolgte die Düngung n a c h dem ersten Schnitt (Anfang Mai); 1955 wurde v o r dem ersten Schnitt (Anfang März) gedüngt. Die Parzelle 3 wurde 1955 einmal irrtümlich vom Besitzer mit Stallmist abgedüngt.

Erträge

<u>1954, 2. Schnitt:</u>	Parzelle 1	24,52 dz Heu/ha
	Parzelle 2	30,72 dz Heu/ha
	Parzelle 3	26,88 dz Heu/ha
<u>1955, 2. Schnitt:</u>	Parzelle 1	15,44 dz Heu/ha
	Parzelle 2	18,72 dz Heu/ha
	Parzelle 3	19,36 dz Heu/ha

Probenahmen für die Untersuchungen

Für die vorgesehenen Untersuchungen sollten von jeder Pflanzengruppe einige Repräsentativpflanzen ausgewählt werden, die sowohl für sich allein, als auch durch die Zugehörigkeit zu ihrer Artengruppe (Gräser-, Klee-, Kräuterarten) für die tierische Ernährung von Bedeutung sind. Zur Auswahl gelangten zwei Gräserarten, zwei Kleearten und vier Kräuterarten und zwar auf Grund des vorliegenden Pflanzenbestandes:

<u>Gräser:</u>	1. Wiesenrispe
	2. Lieschgras
<u>Leguminosen:</u>	1. Rotklee
	2. Weißklee
<u>Kräuter:</u>	1. Spitzwegerich
	2. Löwenzahn
	3. Schafgarbe
	4. Hahnenfuß

Die Pflanzen wurden von den Parzellen 1, 2 und 3 jeweils vom 2. Schnitt genommen, weil bei diesem die Klee- und Kräuterarten stärker vertreten waren. Sie wurden nach dem Schnitt einzeln ausbotanisiert und in Frischhaltebeuteln sofort in das Laboratorium gebracht, wo sie weiter bearbeitet wurden.

Die Durchführung der Düngung und der Probeentnahmen wurde von der Bayerischen Landesanstalt für Tierzucht über Herrn Dipl.agr.H.Gross besorgt.

IV. Die den Analysen zu Grunde gelegten Bestimmungsverfahren.

1. Verfahren zur Bestimmung des Reaktionszustandes (79).

Zur Untersuchung wird lufttrockener Feinboden benutzt, welcher durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite zerkleinert wird. Zur Messung dient eine im Verhältnis 1:2,5 bereitete Bodensuspension.

Zur Ausführung werden 10 g Boden mit 25 ml 1n KCl-Lösung übergossen und mit einem Glasstab gut durchmischt. Die Messung im Ionometer ist frühestens nach 10 Min., am besten jedoch nach 60 Min. durchzuführen, da sich das Potential oft sehr langsam einstellt. Um konstante Messwerte zu erhalten, ist es zweckmässig, die Messung unter ständigem Rühren vorzunehmen.

2. Zur Methodik der Eisenbestimmung.

Zur Eisenbestimmung in Pflanzen sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet worden. Ich wählte die bekannte kolorimetrische Bestimmung des Eisens mit Rhodanid (44). Diese beruht auf der Bildung eines Eisen-Rhodanid-Komplexes, welcher rot gefärbt ist, sehr empfindlich und spezifisch anspricht und verhältnismässig einfach zu messen ist. Bekannte Eisenzusätze wurden bei diesem Verfahren mit einem mittleren Fehler von $\pm 3,5\%$ wiedergefunden.

Arbeitsvorschrift zur Eisenbestimmung.

Das Eisen wird mittels Salpetersäure (Oxydationsmittel) von der 2-wertigen Stufe in die 3-wertige überführt. Nach Zugabe von Ammoniumrhodanid bildet sich Ferrirhodanid, welches eine quantitative kolorimetrische Bestimmung gestattet, da die Färbung dem Lambert-Beer'schen Gesetz gehorcht.

Reagenzien:

- 1.) 30 %ige Salpetersäure p.A.
- 2.) 25 %ige Salzsäure p.A.
- 3.) konz.Schwefelsäure p.A. ($D = 1,84$)
- 4.) 10 %ige Ammoniumrhodanidlösung
- 5.) n/10 Kaliumpermanganatlösung
- 6.) Ferroammoniumsulfat $\cdot 6 H_2O$, p.A.

Eichlösung:

7,225 g $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthalten 1,0 g Fe. 0,7023 g Ferroammoniumsulfat werden analytisch eingewogen, mit Aqua bidest. im Maßkolben gelöst und ad 1000 ml aufgefüllt. Genau 100 ml dieser Lösung werden in ein Becherglas gegeben, 5 ml konz. Schwefelsäure hinzugefügt, erwärmt und zur vollständigen Oxydation mit etwa 2 ml n/10 Kaliumpermanganatlösung bis zum Bestehenbleiben eines schwach rosa Farbtones titriert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung quantitativ in einen 1000 ml Maßkolben übergeführt und mit Aqua bidest. bis zur Marke aufgefüllt.

Stammlösung = 1 mg % Fe

Ausführung der Reaktion:

Zur Aufstellung der Eichkurve wurde die Reaktion in bei 10 ml geeichten Reagenzgläsern durchgeführt.

In folgender Reihenfolge werden zugegeben:

1.) die zu untersuchende Lösung.

2.) 1 ml 25 %ige Salzsäure.

Die Reaktion findet nämlich nur im sauren Bereich statt. Bei Ascheaufschlüssen erübrigt sich dieser Zusatz, da der Aufschluß der Asche bereits mit HCl erfolgte.

3.) 1 ml 10 %ige Ammoniumrhodanidlösung.

4.) Aqua bidest. bis zum Eichstrich.

Die Lösungen werden durch Schütteln gut gemischt und im "Elko" bei Filter S 47 in 1 cm Küvetten gemessen. Zur Gewinnung des Blindwertes wird Aqua bidest. dem Arbeitsgang unterworfen.

Wahl des Filters:

Zur Feststellung des richtigen Filterschwerpunktes wurde eine Eichlösung von 5 % Fe/ml mit allen Farbfiltern durchgemessen. Filter S 47 ergab die geringste Durchlässigkeit und wurde infolgedessen zu allen Messungen verwendet.

Aufstellen der Eichkurve:

In Doppelbestimmungen werden je 1-8 ml der Stammlösung und als Blindwert Aqua bidest. dem vorgeschriebenen Arbeitsgang unterworfen. Gemessen wurde bei einer Schichtdicke $s = 1 \text{ cm}$.

Eiseneichkurve von 1 - 8 g/ml

Konz. g/ml	s in cm	Extinktion - EBl	Faktor
1	1	0,109	9,18
2	1	0,215	9,30
3	1	0,324	9,26
4	1	0,435	9,19
5	1	0,540	9,26
6	1	0,654	9,15
7	1	0,763	9,17
8	1	0,862	9,28

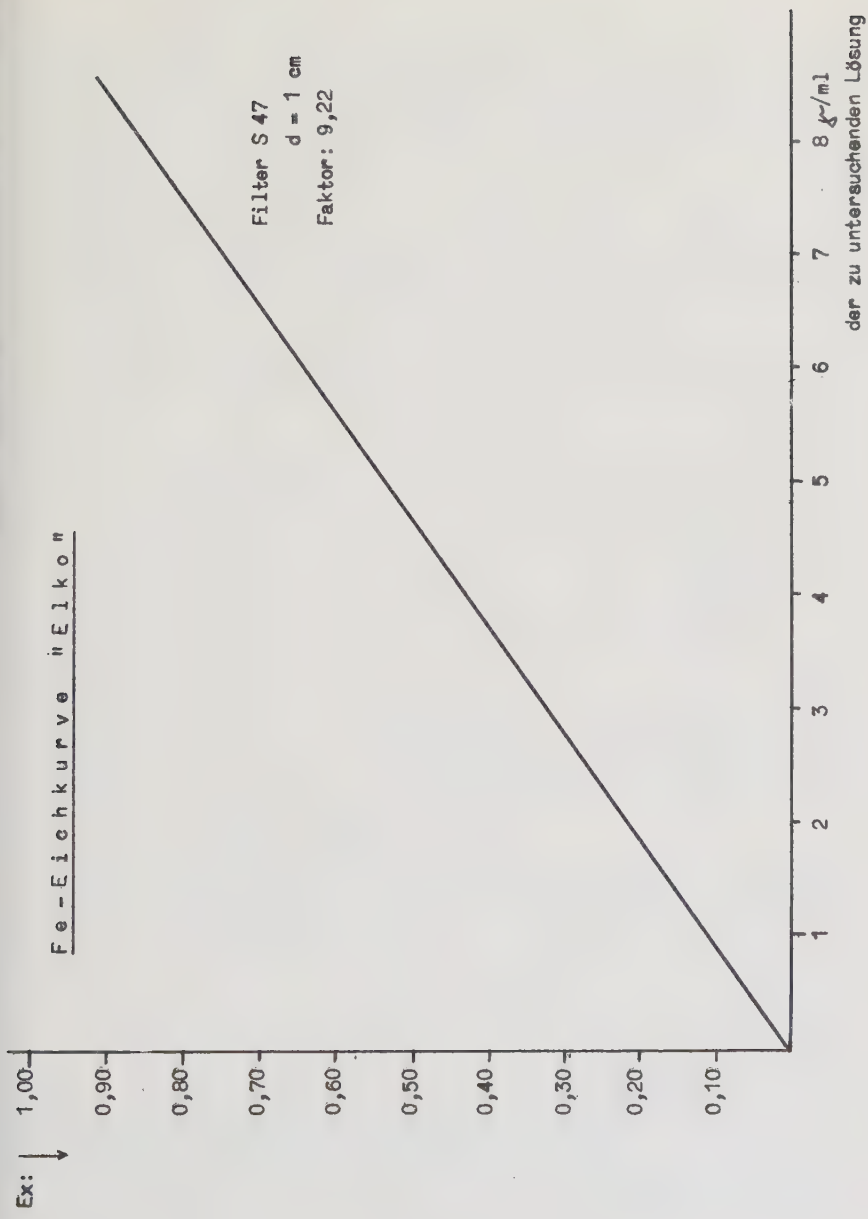
Der mittlere Eichfaktor beträgt: $F = 9,22$

Analysengang für die Asche:

In kleinen Bechergläsern von 30 ml Fassungsvermögen werden 200 mg Asche analytisch eingewogen. Zur Asche werden ca. 2 Tropfen 30 %ige Salpetersäure gegeben. Der entstehende Aschebrei wird mit einem Glasstab verrührt und auf dem Sandbad bis zur Trockne erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Asche mit 1 ml 25 %iger Salzsäure und 2 ml Aqua bidest. aufgenommen und durch ein eisenfreies Filter (Schleicher & Schüll Nr. 589) in einen 50 ml Maßkolben filtriert. Der Ascherückstand im Filter wird noch zweimal mit einer Lösung von 1 ml 25 %iger Salzsäure und 3 ml Aqua bidest. nachgewaschen. Das Filtrat wird nun nach dem vorgeschriebenen Arbeitsgang zur Reaktion gebracht.

Berechnungsbeispiel einer Futtermittelprobe:

Einwaage an Asche	0,2 g
Aschegehalt der Trockensubstanz (T.S.)	7,5 %
Ascheaufschluß	50,0 ml
gemessene Extinktion (s = 1 cm) E =	0,21
Faktor der Eichkurve F =	9,22
$E \cdot F \cdot 50 \cdot 5 =$ g Fe/g Asche	
$E \cdot F \cdot 50 \cdot 5 \cdot \text{Aschegehalt der T.S.} =$ % Fe in der T.S.	
$0,21 \cdot 9,22 \cdot 7,5 \cdot 50 \cdot 5$	$= 3,5 \text{ mg \% Fe}$



3. Zur Methodik der Manganbestimmung.

Mangan wird nach ALTEN und WEILAND (1) als Permanganat bestimmt. Die Reaktion ist spezifisch, wenn keine grösseren Konzentrationen von Chlor-Ionen anwesend sind. Als Oxydationsmittel wird Kaliumpersulfat in saurer Lösung verwendet. Der Zusatz von Silber-Ionen als Katalysator führt die Oxydation über die 4-wertige in die 7-wertige Stufe. Färbungen, die alle Eisen-3-Ionen geben könnten, werden durch einen Zusatz von konz. Phosphorsäure kaschiert. Eine Beseitigung der Chlorionen durch Quecksilbersalze, wie es von KURMIES (43) beschrieben wurde, war nicht erforderlich, da die Menge der die Reaktion störenden Chlor-Ionen beim Zusatz von Schwefelsäure zum Ascheaufschluß als Salzsäuredämpfe weitgehendst entfernt werden.

Reagenzien:

- 1.) Mangansulfat p.A.
- 2.) 2 n Schwefelsäure p.A.
- 3.) 84 %ige Phosphorsäure p.A.
- 4.) 1 n Silbernitratlösung
- 5.) Kaliumpersulfat p.A.
- 6.) 1 %ige Kaliumpersulfatlösung

Eichlösung:

3,02 g MnSO_4 (wasserfrei) enthalten 1,10 g Mn.

Hiervon werden 0,302 g analytisch eingewogen, in Aqua bidest. gelöst und in Maßkolben ad 1000 ml aufgefüllt.

Stammlösung = 11 mg % Mn.

Ausführung der Reaktion:

Grosse Reagenzgläser, die bei 10 und 25 ml geeicht sind, werden in folgender Reihenfolge beschickt:

- 1.) die zu untersuchende Lösung.
- 2.) Aqua bidest. ad 10 ml.
- 3.) Zusatz von 10 Tropfen einer 1 n Silbernitratlösung.
- 4.) 2 ml konz. Phosphorsäure.
- 5.) ca. 2 g Kaliumpersulfat. Die Reagenzgläser werden nun eine halbe Stunde in ein siedendes Wasserbad gestellt (der Inhalt färbt sich rot-violett) und dann abgekühlt.
- 6.) 1 %ige Kaliumpersulfatlösung ad 25 ml.

Die Farblösungen werden nun unter Cellophanabdeckung durch Umkippen gemischt und im "ELKO" bei einer Schichtdicke von 0,5 cm unter Verwendung von Filter S 53 gemessen. Bei hohen Konzentrationen können die Lösungen mit 1 %iger Kaliumpersulfatlösung beliebig verdünnt werden. Die Bestimmung gibt einen mittleren Fehler von $\pm 2,5\%$.

Aufstellen der Eichkurve:

In Doppelbestimmungen werden 1 bis 10 ml der Eichlösung dem Arbeitsgang unterworfen.

Mangan-Eichkurve von 4,4 - 44 μ /ml.

Konz. μ /ml.	s in cm	Extinktion - E_{Bl}	Faktor
4,4	0,5	0,089	49,44
8,8	0,5	0,174	50,58
13,2	0,5	0,262	50,39
17,8	0,5	0,349	51,00
22,0	0,5	0,435	50,57
26,4	0,5	0,521	50,62
30,8	0,5	0,610	50,50
35,2	0,5	0,700	50,28
39,6	0,5	0,783	50,57
44,0	0,5	0,870	50,58
Der mittlere Eichfaktor beträgt: $F = 50,45$			

Ex:
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10

W-Eichkurve "Eikon"

4,4 8,8 13,2 17,6 22,0 26,4 30,8 35,2 39,6 44,0 g/ml

Filter S 53
d = 0,5
cm
Faktor: 50,45

der zu untersuchenden

Lösung

Analysengang mit Pflanzenasche:

In kleinen Bechergläsern von 30 ml Inhalt werden 300 mg Asche analytisch eingewogen. Nach vorsichtigem Verrühren mit 2 ml 2 n Schwefelsäure wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingedampft. Anschliessend wird dieser Vorgang wiederholt. Nach Zusatz von 10 Tropfen 1 n Silbernitratlösung wird in Reagenzgläser - geeicht bei 10 und 25 ml - filtriert. Gründliches, mehrmaliges Nachspülen mit kleinen Mengen von Aqua bidest. ist angezeigt, bis im Reagenzglas der 10 ml-Eichstrich erreicht ist. Das Filtrat kann nun für den Arbeitsgang verwendet werden.

Berechnungsbeispiel einer Futtermittelprobe:

Einwaage an Asche		0,3 g
Aschegehalt der Trockensubstanz (TS)		7,5 %
Ascheaufschluß		25,0 ml
gemessene Extinktion (s = 0,5 cm)	E =	0,15
Faktor der Eichkurve	F =	50,45
E . F . 25 . 3,33 = 3 Mn/g Asche		
E . F . 25 . 3,33 . Aschegehalt der TS = 3 % Mn in der TS		
0,15 . 50,45 . 7,5 . 25 . 3,33 = 4,73 mg % Mn		

4. Methodik der Molybdänbestimmung.

Die Reaktion von Molybdän mit Rhodanid und Zinnchlorür in saurer Lösung hat BRAUN (7) zum erstenmal beschrieben. Diese Methode erlaubt auch, einen quantitativen Nachweis des Molybdäns, wenn man von kleinen Abänderungen absieht (WÖHLBIER und OELSCHLÄGER (81). Molybdän gibt auf Zusatz von Kaliumrhodanid und darauf folgender Reduktion mit Zinnchlorür oder Wasserstoff "in statu nascendi" in salzsaurer Lösung eine gelb-braune Farbe. Sie beruht nach UZUMASA und DOI (74) auf der Bildung eines Komplexsalzes von der Formel $K_2 [MoO (SCN)_5]$ mit 5-wertigem Molybdän. Wesentlich dabei ist, daß die Reduktion erst nach Zugabe des Rhodanids erfolgt.

Die Rhodanid-Reaktion gehört zu den empfindlichsten Nachweisverfahren des Molybdäns. Die Verbindung ist in wässriger Lösung sehr unbeständig; sie ist weiterhin abhängig von der Säurekonzentration, der Rhodanidzugabe und der Verdünnung (BARON, 2). Mit organischen Lösungsmitteln läßt sie sich jedoch gut ausschütteln. Hierfür hat sich ein Gemisch von 80 Vol. Teilen Äther und 20 Vol. Teilen Toluol als sehr geeignet erwiesen. Der Farbkomplex wird durch

die Toluolkomponente beständiger; ebenso wird die Verflüchtigung des Äthers herabgesetzt. Das Gesamtvolumen der wässrigen Phase muß für alle Versuche gleich sein. Nach Angaben des Verfassers haben Abweichungen von 10 bis 20 % keinen Einfluß auf das Ergebnis. Bei Änderung des Volumens um 50 % konnte ich ein Absinken der Molybdänwerte um etwa 30 % feststellen.

Reagenzien:

- 1.) 10 %ige Kaliumrhodanidlösung
- 2.) 5 %ige Salzsäure p.A.
- 3.) 20 g Zinnchlorür werden in 5 %iger Salzsäure gelöst und ad 1000 ml aufgefüllt. Zum Schutz gegen den Luftsauerstoff wird die Lösung mit ca. 5 ml Toluol überschichtet.
- 4.) Reagenzlösung: 80 ml Äther und 20 ml Toluol werden gemischt.

Eichlösung:

1,688 g $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthalten 1,0 g Mo.

0,1688 g Molybdän-6-oxyd werden analytisch eingewogen, in 5 ml 1n Natronlauge gelöst und im Maßkolben mit Aqua bidest. ad. 1000 ml aufgefüllt.

Stammlösung = 10 mg% Mo.

10 ml der Stammlösung I werden in einen 1000 ml Maßkolben einpipettiert und mit 5 %iger Salzsäure ad 1000 ml aufgefüllt.

Stammlösung II = 100 ~~g~~ % Mo.

Arbeitsvorschrift:

In Schütteltrichter von 150 ml Inhalt werden zugegeben:

- 1.) 25 ml der zu untersuchenden Lösung.
(Die Lösung muß ad 25 ml mit 5%iger Salzsäure ergänzt werden.)
- 2.) 5 ml Kaliumrhodanidlösung. (Gut schütteln).
- 3.) 1 ml Zinnchlorürlösung. (Nach längerem Schütteln verschwindet die Rotfärbung des Eisen-3-rhodanids).
- 4.) Zugabe von 25 ml Extraktionsmittel. (10 Min. lang ausschütteln).

Beim Ausschütteln mit der Schüttelmaschine sind erhebliche Streuungen der Resultate vorgekommen. Der Molybdän-Rhodanid-Komplex war dabei offensichtlich selten vollständig in die organische Phase übergetreten, zumal sich die verschiedenen Phasen beim Ausschütteln auf Grund ihrer stark voneinander abweichenden spezifischen Gewichte nur schichtweise berührten. Ich habe deswegen auf das Ausschütteln mit der Maschine verzichten müssen. Bei kräftigem

Schütteln mit der Hand kam es nicht selten vor, daß sich eine Emulsion bildete, wobei sich die beiden Phasen nur unvollständig wieder voneinander trennten. Die zum Teil abgesetzte, wässrige Phase wurde abgelassen. Beim zweimaligen, erneuten kräftigen Schütteln ließ sich die Toluol-Äther-Wasser-Emulsion zwischen Wasser und organischem Lösungsmittel aber vollständig trennen. Das gelbbraun gefärbte Äther-Toluolgemisch wird im "ELKO" bei einer Schichtdicke $s = 5$ cm und Vorschalten des Filters S 47, für welches sich die größte Absorption ergab, gemessen. Die Lösungen sind über mehrere Stunden haltbar. Der mittlere Fehler der Bestimmung beträgt $\pm 2,5$ %.

Aufstellen der Eichkurve:

In Doppelbestimmungen werden je 2,5; 5; 7,5 usw. bis 25 ml der Stammlösung II in einen Schütteltrichter von 150 ml Inhalt einpipettiert, mit 5 %iger Salzsäure ad 25 ml ergänzt und dem vorgeschriebenen Arbeitsgang unterworfen. Als Blindwert wurden 25 ml 5 %ige Salzsäure in den Arbeitsgang genommen.

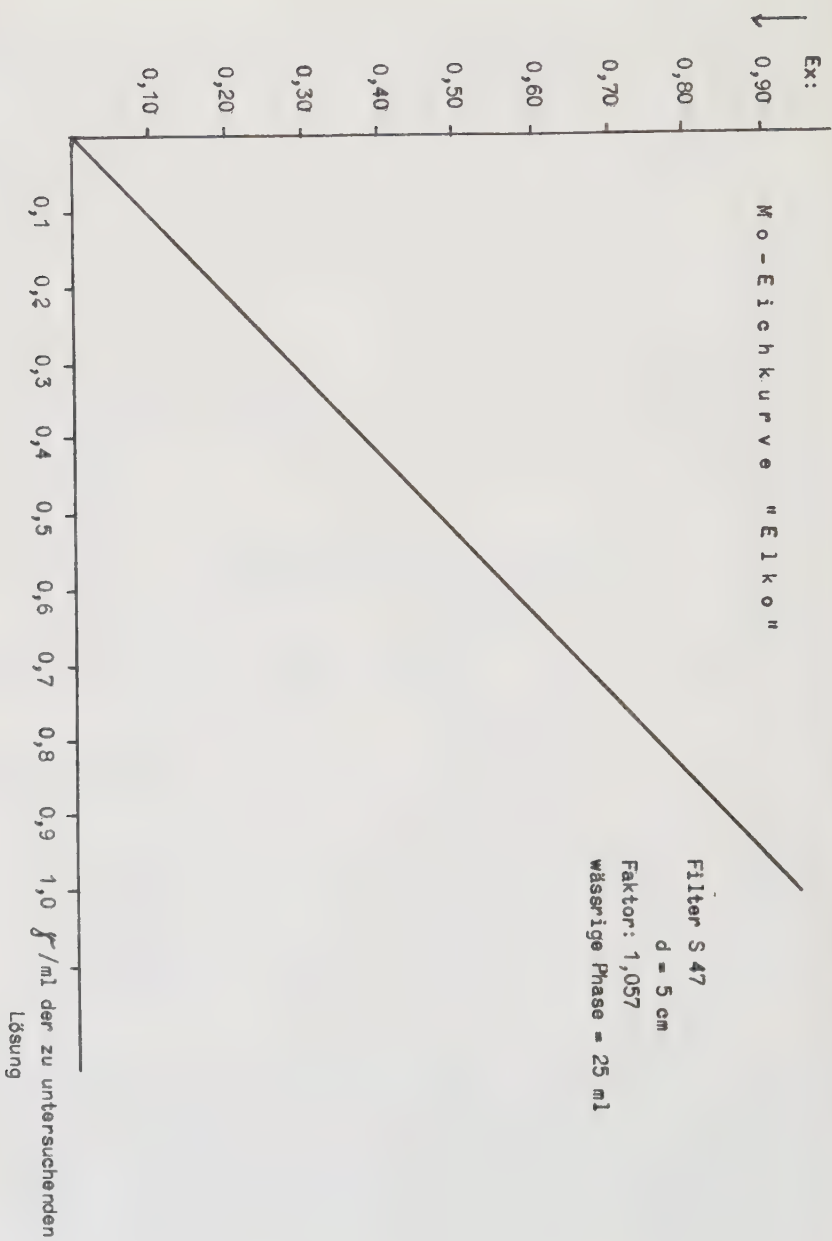
Molybdän-Eichkurve von 0,1 - 1,0 μ /ml

Konz. μ /ml	s in cm	Extinktion E_{Bl}	Faktor
0,1	5	0,095	1,053
0,2	5	0,190	1,053
0,3	5	0,286	1,048
0,4	5	0,377	1,061
0,5	5	0,473	1,057
0,6	5	0,565	1,062
0,7	5	0,660	1,061
0,8	5	0,757	1,057
0,9	5	0,846	1,064
1,0	5	0,945	1,058

Der mittlere Eichfaktor beträgt: $F = 1,057$

Analysengang mit Pflanzenasche:

In kleinen Bechergläsern von 30 ml Inhalt werden 1,0 g Asche analytisch eingewogen, mit 5 ml Aqua bidest. angefeuchtet, 5 ml 25 %ige Salzsäure zugesetzt und auf dem Sandbad erwärmt, bis sich alles gelöst hat. Danach



wird die Lösung filtriert und quantitativ in einen 100 ml Maßkolben überführt. Das Filtrat ist gebrauchsfertig für die Bestimmung.

Berechnungsbeispiel einer Futtermittelprobe:

Einwaage an Asche		1,0 g
Aschegehalt der Trockensubstanz (TS)		7,5 %
Ascheaufschluß		100,0 ml
gemessene Extinktion (s = 5 cm)	E =	0,25
Faktor der Eichkurve	F =	1,057
$E \cdot F \cdot 25 \cdot 4 = 8 \text{ Mo/g Asche}$		
$E \cdot F \cdot 25 \cdot 4 \cdot \text{Aschegehalt der TS} = 8 \% \text{ Mo in der TS}$		
$0,25 \cdot 1,057 \cdot 25 \cdot 4 \cdot 7,5 = 0,198 \text{ mg \% Mo}$		

Zur Methodik der Zinkbestimmung.

Der qualitative Nachweis des Zinks mit Dithizon gestattet auch eine quantitative Bestimmung des Metalls in den Pflanzen (FISCHER und LEOPOLDI, 20). Dithizon (Benzolazothioameisensäurephenylhydrazid) bildet mit vielen Schwermetallen intensiv gefärbte, in organischen Lösungsmitteln ausschüttelbare Komplexsalze. Diese entstehen auch mit Zink, wenn in mit Acetat gepufferter Lösung von Dithizon ausgeschüttelt wird. Das gebildete Komplexsalz färbt das organische Lösungsmittel himbeerrot. Der Nachweis wird jedoch erst spezifisch, nachdem etwa störende Metalle getarnt werden. So dient Natriumthiosulfat zur Kaschierung von Ag, Cu, Bi, Pb und Cd, indem die genannten Metalle das Natrium aus seiner Verbindung verdrängen und selbst mit Thiosulfat Verbindungen eingehen und dadurch die Zinkreaktion nicht mehr stören können. Eisen und Aluminium werden durch einen Zusatz von Natriumzitrat in Lösung gehalten. Etwa vorhandenes 2-wertiges Zinn muß zu 4-wertigem Zinn oxydiert werden. Die Störungen von Cobalt und Nickel sind durch einen Zusatz von Kaliumcyanid zu beseitigen. Da jedoch Cobalt und Nickel wegen ihres so geringen Vorkommens den Zinkwert nur um etwa 2,5 % erhöhen würden (2), kann ein Zusatz von Kaliumcyanid unter Umständen unterlassen werden, zumal der mittlere Fehler einer reinen Zinkanalyse etwa 3 % beträgt. Die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel, anstelle des spezifisch schwereren Tetrachlorkohlenstoffes, bietet in rein technischer Hinsicht wesentliche Vorteile, da beim Ablassen der wässrigen Phase das spezifisch leichtere Lösungsmittel im Schütteltrichter bleibt.

Reagenzien:

1.) Natriumzitratlösung:

250 g Natriumzitrat werden unter Erwärmen mit Aqua bidest. ad 400 ml gelöst.

2.) Pufferlösung:

272 g krist. Natriumacetat und 65 ml Eisessig werden unter Erhitzen mit Aqua bidest. gelöst und nach dem Erkalten ad 1000 ml. mit Aqua bidest. aufgefüllt.

3.) Natriumthiosulfatlösung:

100 g Natriumthiosulfat werden mit Aqua bidest. ad 200 ml gelöst. Eine Reinigung obiger Reagenzien von etwa vorhandenen Metallspuren empfiehlt sich: 10 mg Dithizon werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Erwärmen gelöst und mit kleinen Mengen dieser Lösung die Reagenzien solange ausgeschüttelt, bis keine Rotfärbung mehr auftritt und die grüne Farbe des Dithizons bestehen bleibt.

4.) 0,5 %iges Ammoniak

5.) Natriumsulfidlösung:

0,4 g Natriumsulfid werden in Aqua bidest. ad 1000 ml gelöst.

6.) Dithizonlösung in Toluol:

Hierzu werden ca. 10 mg Dithizon in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Erwärmen gelöst, in einen Schütteltrichter filtriert, wodurch etwa ungelöstes Dithizon zurückgehalten wird, und mit 120 ml 0,5 %igem Ammoniak 2-3 Minuten ausgeschüttelt. Der nun gelb gefärbte Tetrachlorkohlenstoff wird abgelassen. Die Ammoniaklösung wird nochmals mit 25 ml Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen, damit alles nicht in die wässrige Phase übergetretene Dithizon entfernt wird. In der Ammoniaklösung ist das Dithizon mit oranger Farbe gelöst. Sie wird nun mit 3 ml 25 %iger zinkfreier Salzsäure versetzt und mit 100 ml Toluol das nunmehr grüne Dithizon ausgeschüttelt. Die dunkelgrüne Toluollösung ist gebrauchsfertig zur Analyse.

Eichlösung:

4,398 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ enthalten 1,0 g Zn.

0,4398 g Zinksulfat werden analytisch eingewogen, in 1 n Schwefelsäure gelöst und mit dieser Säure ad 1000 ml aufgefüllt.

Stammlösung I = 10 mg %.

5 ml Stammlösung I werden mit 1 n Schwefelsäure ad 200 ml aufgefüllt.

Stammlösung II = 250 μ g %.

Arbeitsvorschrift zur Zinkbestimmung:

In einen Schütteltrichter von 150 ml Inhalt werden in folgender Reihenfolge einpipettiert:

- 1.) Eichlösung bzw. Ascheaufschluß, die Menge ist jeweils mit 1 n Schwefelsäure ad 20 ml aufzufüllen.
- 2.) 2 ml Natriumzitrat (kurz schütteln).
- 3.) 5 ml Pufferlösung (kurz schütteln).
- 4.) 3 ml Natriumthiosulfat.
- 5.) 20 ml Reagenzlösung.

10 Minuten gut schütteln. Danach wird die wässrige Phase abgelassen und das Reagenz mit Aqua bidest. durch kurzes, kräftiges Schütteln ausgewaschen. Dieses Wasser wird ebenfalls verworfen. Durch ca. dreimaligen Zusatz von je 20 ml Natriumsulfidlösung wird nun das überschüssige Dithizon aus der Toluolphase entfernt. Das Ausschütteln muß jedoch solange fortgesetzt werden, bis sich diese Lösung nicht mehr gelb färbt. Die nun himbeerfarbene Toluollösung wird im "ELKO" bei Filter S 53, für welches sich die geringste Durchlässigkeit ergab, bei einer Schichtdicke $s = 1$ cm gemessen. Als Blindwert wurde Aqua bidest. verwendet. Selbst bei größter Sorgfalt und Reinigung sämtlicher Reagenzien zeigte der Blindwert einen schwach rötlichen Schimmer. Auskochen der Schütteltrichter vor ihrer Verwendung mit verdünnter Salzsäure ist daher unerlässlich. Bei der weiteren Verwendung kann nach gründlicher Reinigung ein Nachspülen mit zinkfreier Salzsäure genügen.

Aufstellen der Eichkurve:

In Doppelbestimmungen werden 1, 2, 3 ... 6 ml der Stammlösung II, jeweils ad 20 ml mit 1 n Schwefelsäure aufgefüllt und dem Arbeitsgang unterworfen.

Zink-Eichkurve von 0,125 - 1,0 μ -g/ml

Konz. μ /ml	s in cm	Extinktion - E _{B1}	Faktor
0,125	1	0,144	0,868
0,250	1	0,285	0,877
0,375	1	0,435	0,862
0,500	1	0,572	0,874
0,625	1	0,715	0,874
0,750	1	0,860	0,872
0,875	1	0,998	0,877
1,000	1	1,140	0,877
Der mittlere Eichfaktor beträgt: F = 0,872			

Analysengang mit Pflanzenasche:

In kleinen Bechergläsern von 30 ml Inhalt werden 0,5 g Asche analytisch eingewogen, mit 3 ml Aqua bidest. angefeuchtet und mit ebensoviel 25 %iger Salzsäure auf dem Sandbad erwärmt, bis sich nichts mehr löst. Das ganze wird in einen 100 ml fassenden Masskolben filtriert und bis zur Marke aufgefüllt. 2,5 ml dieser Lösung werden in den Arbeitsgang genommen.

Berechnungsbeispiel einer Futtermittelprobe:

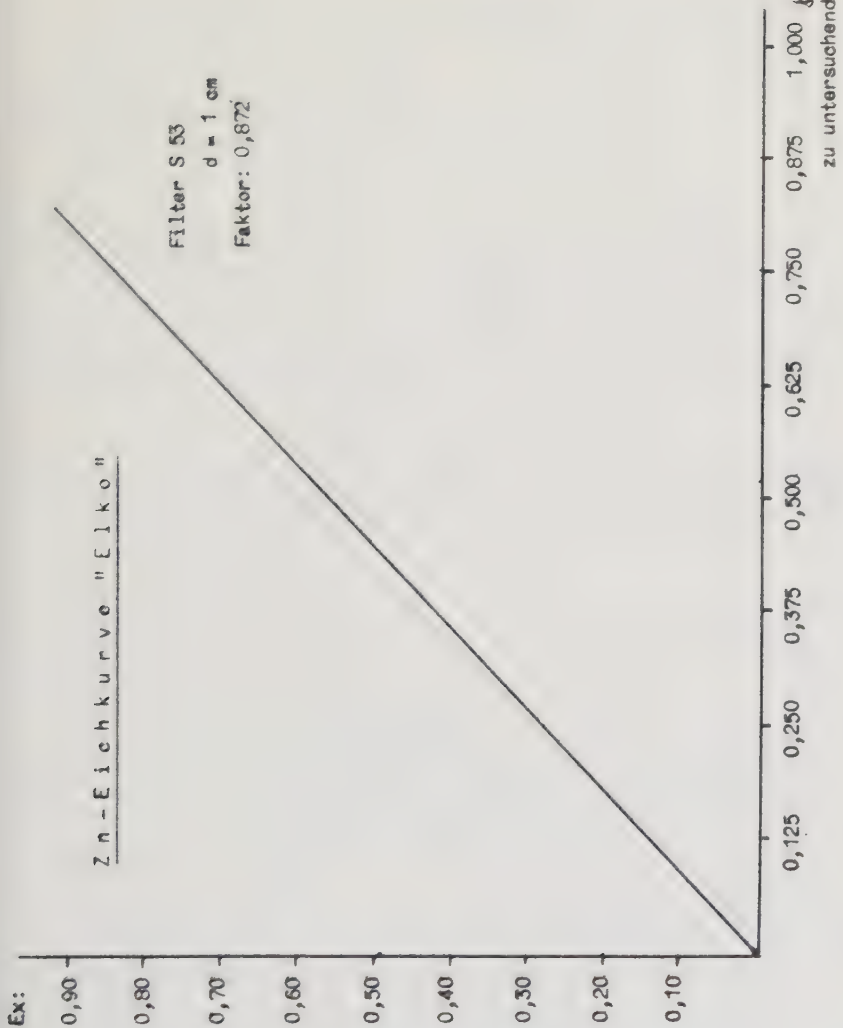
Einwaage an Asche	0,5 g
Aschegehalt der Trockensubstanz (TS)	7,5 %
Ascheaufschluß	100,0 ml
gemessene Extinktion (s = 1 cm)	E = 0,45
Faktor der Eichkurve	F = 0,872
E · F · 2 · 40 · 20 = μ % Zn/g Asche	
E · F · 2 · 40 · 20 Aschegehalt der TS = μ % Zn in der TS	
0,45 · 0,872 · 2 · 40 · 20	7,5 = 4,70 mg % Zn.

Zn-Eichkurve "Elkon"

Filter S 53

$d = 1 \text{ cm}$

Faktor: 0,872



6. Zur Methodik der Kupferbestimmung.

Die allgemein verbreitete Methode, wie sie zuerst von ELVEHJEM und LINDOW (17) beschrieben wurde, das Kupfer als Kupfer-Pyridin-Rhodanid-Komplex zu bestimmen, scheint wegen der Störanfälligkeit für Pflanzenanalysen nicht geeignet zu sein. Genauer ist die Methode, das Kupfer als Diäthyl-dithiocarbamat zu bestimmen (mc FARLANE, 48). Als organische Lösungsmittel sind Tetrachlorkohlenstoff, Toluol u.a. verwendet worden. Ich wählte das Verfahren nach ROBINSON (59) mit Isoamylalkohol als Extraktionsmittel, welches von DREPPER (13) modifiziert wurde. Dabei wird störendes Eisen durch einen Zusatz von Pyrophosphat bei einem pH von über 9,0 sicher ausgeschaltet. Cobalt und Nickel werden jedoch miterfaßt, sie kommen aber im Verhältnis zu Kupfer, in Pflanzenaschen nur in so geringen Mengen vor, daß sie keinen Einfluß auf das Ergebnis haben (51).

Arbeitsvorschrift zur Kupferbestimmung:

Natriumdiäthylthiocarbamat bildet mit Kupfer in alkalischer Lösung einen braunen Komplex, der in organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Reagenzien:

1.) Kupfersulfat p.A.

2.) Natriumpyrophosphat p.A. in gesättigter Lösung.

Dazu werden 7 g Natriumpyrophosphat mit Aqua bidest. ad 100 ml aufgefüllt, leicht erwärmt und auf Zimmertemperatur abgekühlt.

3.) 12 %ige Ammoniumhydroxydlösung. Aus 28 %iger Ammoniaklösung wird NH_3 in Aqua bidest. bis zur Sättigung überdestilliert und bis zur erforderlichen Konzentration mit Aqua bidest. verdünnt.

4.) Tetrachlorkohlenstoff. Dieser wird zur Reinigung über gebranntem Kalk destilliert.

5.) 2 %ige Natriumdiäthylthiocarbamat.

100 ml dieser Lösung werden zwecks Reinigung von Störungssubstanzen zusammen mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff in einen Schütteltrichter gegeben und 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach vollständiger Trennung der Phasen wird der Tetrachlorkohlenstoff abgelassen. Die von Kupferspuren gereinigte Natriumdiäthylthiocarbamat-Lösung wird in einer braunen, gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Sie ist etwa 4 Wochen haltbar.

6.) Isoamylalkohol ($F = 131^\circ\text{C}$).

Zu seiner Herstellung wird nur das Destillat zwischen 129 und 131°C ge-

wonnen und anschliessend mit Aqua bidest. abgesättigt, so daß ein geringer Bodensatz bestehen bleibt. Das Destillat soll bei 4°C aufbewahrt werden.

- 7.) 30 %ige Salpetersäure p.A.
- 8.) 25 %ige Salzsäure p.A.
- 9.) Merck Spezialindikatorpapier.

Eichlösungen:

3,928 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ enthalten 1,0 g Cu.

0,3928 g Kupfersulfat werden analytisch eingewogen, mit Aqua bidest. im Masskolben gelöst und ad 1000 ml aufgefüllt.

Stammlösung I = 10 mg % Cu.

Aus der Stammlösung I entnimmt man 100 ml und pipettiert diese in einen Masskolben und füllt ad 1000 ml auf.

Stammlösung II = 1 mg % Cu.

Aus der Stammlösung II werden 5, 10, 15 bis 100 ml mit der Vollpipette entnommen und mit Ausnahme der letzten Konzentration mit Aqua bidest. ad 100 ml aufgefüllt. Die entstandenen Lösungen enthalten 0,5 bis 10 µg Cu/ml.

Ausführung der Reaktion:

In ein Zentrifugenröhrchen von 15 ml Inhalt werden in nachstehender Reihenfolge hinzugegeben:

- 1.) 1 ml der zu untersuchenden Lösung.
- 2.) 0,2 ml Natriumpyrophosphatlösung.
- 3.) 0,04 ml 12 %ige Ammoniumhydroxydlösung. (Kräftig schütteln).
- 4.) 0,2 ml der 2 %igen Natriumdiäthylthiocarbamatlösung (leicht schütteln und 45 Minuten stehen lassen).
- 5.) 3 ml Isoamylalkohol.

Die Röhrchen werden mit Cellophanpapier verschlossen und 1 Minute stark geschüttelt. Anschliessend wird 10 Minuten bei 3000 Umdrehungen/Minute zentrifugiert.

Die unter dem nun braun gefärbten Isoamylalkohol stehende farblose Flüssigkeit wird mit einer Pipette, der ein etwa 30 cm langer Gummischlauch aufgesetzt wird, restlos abgesaugt. Für jedes Röhrchen muß eine eigene Pipette benutzt werden. Die sehr oft auftretenden Trübungen verschwinden beim Erwärmen der organischen, den Farbkomplex enthaltenden Phase im Wasserbad bei 35 - 40°C (69). Ich habe die Küvetten vor jeder Messung auf 40°C im Trocken-

schränk erwärmt, da sonst wegen der Temperaturdifferenz Schlieren entstehen können, welche bei der Messung stören. Die Messungen werden in Kleinküvetten im Zeiss'schen Stufenphotometer beim Filter S 43 vorgenommen, welches die geringste Lichtdurchlässigkeit für diese Farbe ergibt.

Aufstellen der Eichkurve:

In Doppelbestimmungen werden je 1 ml der Eichlösungen zur Reaktion gebracht. Die Messung erfolgt in Kleinküvetten von

5 cm bei 0,5 - 2,4 μ /ml Cu

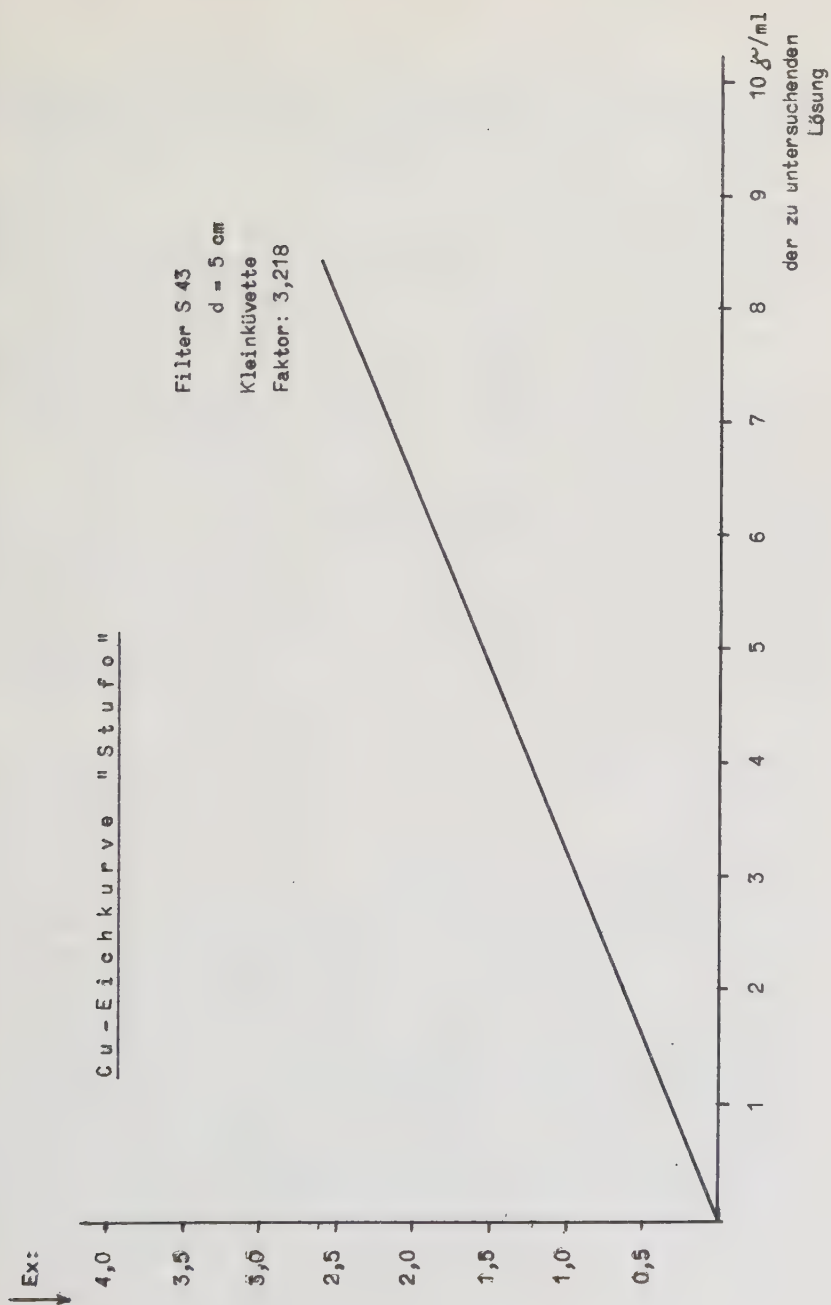
2 cm bei 2,4 - 4,0 μ /ml Cu

1 cm bei 5,0 - 10,0 μ /ml Cu

Berechnet werden alle Messungen auf die 5 cm Küvette.

Kupfer-Eichkurve von 0,5 - 10,0 μ /ml

Konz. μ /ml	s in cm	Extinktion(E) - E_{Bl}	Extinktion(E) - E_{Bl}	Faktor
0,5	5	0,153	0,153	3,26
1,0	5	0,301	0,301	3,32
1,5	5	0,462	0,462	3,24
2,0	5	0,626	0,626	3,19
2,5	5	0,775	0,775	3,22
3,0	2	0,374	0,935	3,20
4,0	2	0,498	1,245	3,21
5,0	1	0,315	1,575	3,17
6,0	1	0,37	1,85	3,24
7,0	1	0,435	2,175	3,22
8,0	1	0,493	2,515	3,17
9,0	1	0,563	2,815	3,20
10,0	1	0,627	3,135	3,19
Der mittlere Eichfaktor beträgt $F = 3,218$				



Analysengang mit Pflanzenasche:

In kleinen Bechergläsern von 30 ml Inhalt werden 0,5 g Asche analytisch eingewogen, mit 1 ml 30 %iger Salpetersäure vorsichtig verrührt und bis zur Trockne eingedampft. Mit jeweils 0,5 ml 25 %iger Salzsäure wird dieser Vorgang wiederholt. Anschliessend werden 1 ml 25 %iger Salzsäure und 2 ml Aqua bidest. hinzupipettiert und etwa 10 Minuten auf dem Sandbad erwärmt. Danach wird die Lösung quantitativ in einen 10 ml Messzylinder übergeführt und bis zur Marke " 8 ml " aufgefüllt. Mit 12 %iger Ammoniumhydroxydlösung wird ein pH von 8,5 - 9,0 eingestellt (Spezial-Indikatorpapier pH 8,2 - 10,0) und mit Aqua bidest. ad 10 ml aufgefüllt. Zur Beseitigung der ausfallenden Hydroxyde wird der Inhalt der Messzylinder in Zentrifugengläschen gebracht und 5 Minuten zentrifugiert. Die klare überstehende Flüssigkeit wird nun zur Reaktion gebracht.

Berechnungsbeispiel einer Futtermittelprobe:

Einwaage an Asche	0,5 g
Aschegehalt der Trockensubstanz (TS)	7,5 %
Ascheaufschluß	10,0 ml
gemessene Extinktion (s = 5 cm)	1,65
Faktor der Eichkurve	F = 3,218
E . F . 10 . 2	= $\frac{1}{2}$ Cu/g Asche
E . F . 10 . 2 . Aschegehalt der TS	= $\frac{1}{2}$ % Cu in der TS
1,65 . 3,218 . 10 . 2 . 7,5	= 0,796 mg % Cu.

7. Zur Methodik der Cobaltbestimmung.

Von den zahlreichen chemischen und chemisch-physikalischen Methoden, die zur Bestimmung für Cobalt angegeben sind, eignen sich für Futtermittelanalysen nur wenige. Ich wählte die von WEISSBECKER (77) ausgearbeitete, sehr empfindliche und von FISCHER (19) modifizierte Methode, welche für Pflanzenanalysen brauchbare Ergebnisse bringt. Die bei der Reaktion störenden Kupfer-, Eisen- und Molybdänionen müssen zuvor kaschiert werden. So wurde durch einen Zusatz von Ammoniumfluorid das Eisen als Eisenfluorid unwirksam gemacht. - Kupferionen werden durch Kaliumjodid in Cuprojodid übergeführt. Ebenso konnte unter Berücksichtigung des pH-Wertes die Farbe des sonst die Messung störenden Molybdäns zum Verschwinden gebracht werden.

Arbeitsvorschrift zur Cobaltbestimmung:

Cobalt bildet mit Ammoniumrhodanid und Cyclohexanon einen Komplex von blauer Farbe.

Reagenzien:

- 1.) Cobaltchlorid p.A.
- 2.) Ammoniumfluorid p.A.
- 3.) Kaliumjodid p.A.
- 4.) Natriumthiosulfat p.A.
- 5.) Ammoniumrhodanid p.A.
- 6.) Ammoniumsulfat p.A.
- 7.) 12 %ige Ammoniumhydroxydlösung
- 8.) 36 %ige Salzsäure p.A.
- 9.) Merck Universal-Indikatorpapier pH 1,0-10,0
- 10.) Merck Spezial-Indikatorpapier pH 5,4 - 7,0
- 11.) Cyclohexanon, Merck

Dies wird bei längerem Stehen leicht braunstichig. In diesem Falle ergibt eine einfache Destillation mit etwas Aktivkohle eine wasserklare brauchbare Flüssigkeit. Erst ab 100 °C wird das Destillat verwendet. Der Vorlauf enthält Wasser.

Eichlösungen:

4,034 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ enthalten 1,0 g Co.

4,034 g Cobaltchlorid, analytisch eingewogen, werden mit Aqua bidest. gelöst und ad 1000 ml im Masskolben aufgefüllt.

Stammlösung I = 100 mg %

1 ml der Stammlösung I mit einer Vollpipette entnommen, wird im Masskolben mit Aqua bidest. ad 1000 ml aufgefüllt.

Stammlösung II = 100 μ %

2 ml der Stammlösung I werden wie vorher angegeben behandelt.

Stammlösung III = 200 μ %

Aus den Stammlösungen II und III werden nun in 100 ml Masskolben 10 verschiedenen konzentrierte Eichlösungen hergestellt:

Stammlösung II ml	Stammlösung III ml	Aqua bidest. ad 100 ml	Co-Lösung %
10	--	"	10
25	--	"	25
50	--	"	50
75	--	"	75
100	--	"	100
25	+ 50	"	125
50	+ 50	"	150
25	+ 75	"	175
--	+100	"	200

Ausführung der Reaktion:

In ein Zentrifugenröhrchen von 16 ml Fassungsvermögen wird unter jeweiligem Umrühren in folgender Reihenfolge zugegeben:

- 1.) 10 ml der zur Untersuchung gelangenden Lösung. Eichlösungen werden mit 1 Tropfen konz. Salzsäure angesäuert.
- 2.) Einige Kaliumjodidkristalle.
Dadurch wird das sonst störende Kupfer in Cuprojodid übergeführt.
- 3.) Wenige Thiosulfatkristalle.
Etwa vorhandenes freies Jod, kenntlich an einer leichten Braunfärbung wird dadurch gebunden. Die Lösung soll danach vollkommen farblos sein.
- 4.) Einstellen des pH-Wertes auf 4,0 mit 12 %iger Ammoniumhydroxydlösung. Dazu wird Merck-Spezial-Indikatorpapier verwendet.
- 5.) 1 Spatelspitze Ammoniumfluoridkristalle.
So wird das störende Eisen als Eisenfluorid unwirksam gemacht.
- 6.) Einige Ammoniumrhodanidkristalle.
Tritt bei dieser Zugabe eine Rotfärbung auf, so ist dies ein Beweis dafür, daß noch freie Eisenionen in Lösung waren. Dieser Komplex kann jedoch durch weitere Zugabe von Ammoniumfluorid gespalten und das Eisen gebunden werden.
- 7.) Einstellen des pH auf 6,4 bis 6,6 mit 12 %iger Ammoniumhydroxydlösung. Feineinstellung des pH durch weiteren Zusatz von Ammoniumfluorid (Pufferwirkung). Bei Eichlösungen ist nur zu prüfen, ob der pH-Wert unter 6,6 liegt.

8.) 2 ml Cyclohexanon.

Unter Cellophanabdeckung kurz und kräftig schütteln.

9.) Etwa 2 Spatel voll Ammoniumsulfatkristalle.

10.) 1 Minute bei 3000 Umdrehungen/Minute zentrifugieren.

Die blaue Cyclohexanonsschicht wird mit einer Stabpipette, der ein Gummischlauch aufgesetzt ist, abgehebert und in Mikroküvetten ($s = 1$ und 5 cm) bei Filter S 61 (geringste Durchlässigkeit) gemessen. Als Blindwert werden 10 ml Aqua bidest. in den Arbeitsgang genommen.

Aufstellen der Eichkurve:

In Doppelbestimmungen werden je 10 ml der verschiedenen Eichlösungen zur Reaktion gebracht.

Cobalt-Eichkurve von 0,1 - 2,0 g/ml

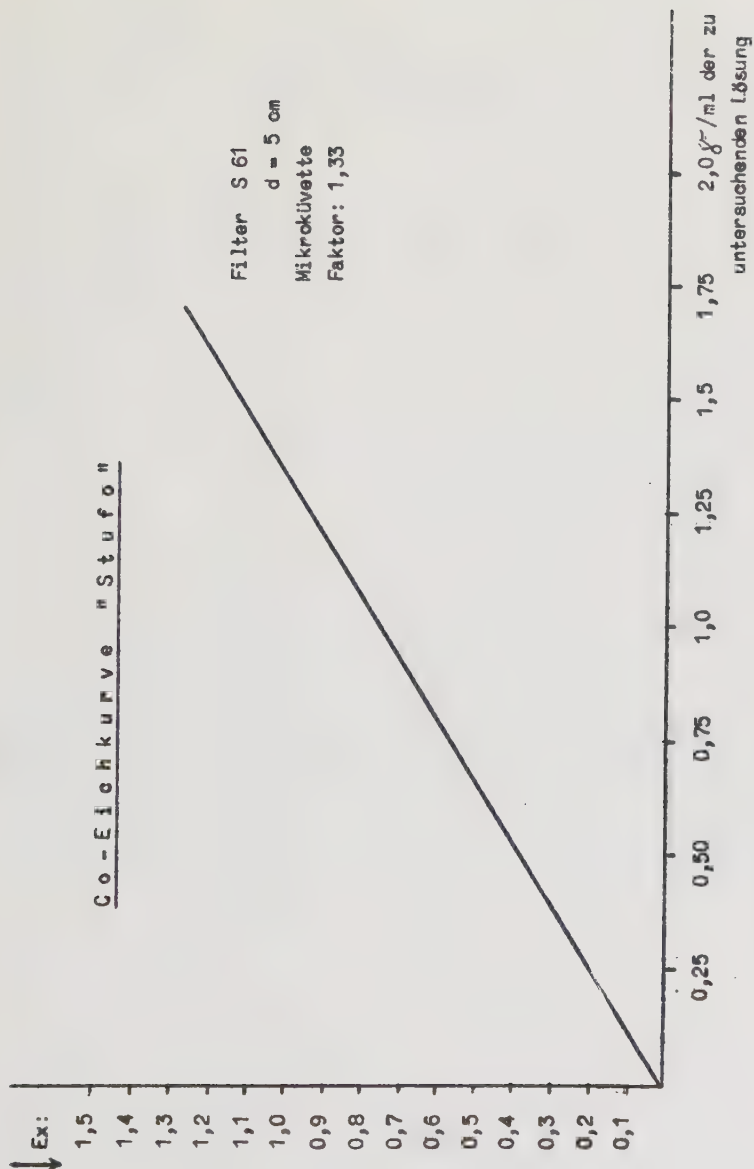
Konz. g/ml	S in cm	Extinktion - E_{Bl}	Extinktion($s=5$ cm) - E_{Bl}	Faktor
0,1	5	0,076	0,076	1,32
0,25	5	0,19	0,19	1,31
0,50	5	0,365	0,365	1,32
0,75	5	0,565	0,565	1,32
1,00	5	0,75	0,75	1,33
1,25	1	0,19	0,95	1,31
1,50	1	0,225	1,125	1,333
1,75	1	0,258	1,29	1,35
2,00	1	0,293	1,49	1,34
Der mittlere Eichfaktor beträgt			$F = 1,333$	

Analysengang mit Pflanzenasche:

In ein 50 ml fassendes Zentrifugenglas werden 3,0 g Asche analytisch eingewogen. Dazu werden 3 ml 36 %ige Salzsäure gegeben, vorsichtig verrührt, und 12 ml Aqua bidest. zugesetzt. Nach gutem Verrühren mit einem Glasstab wird 5 Minuten bei 3000 Umdrehungen/Minute zentrifugiert. 10 ml der überstehenden Flüssigkeit (sie entsprechen 2,0 g Asche) werden zur Reaktion gebracht.

Berechnungsbeispiel einer Futtermittelprobe:

Einwaage an Asche			2,0 g
Aschegehalt der Trockensubstanz (T.S.)			7,5 %
Ascheaufschluß			10,0 ml
gemessene Extinktion (s = 5 cm)	E =		0,45
Faktor der Eichkurve	F =		1,33
E . F . 0,5 . 10		= μ Co/g Asche	
E . F . 0,5 . 10 Aschegehalt der T.S.		= μ % Co in der T.S.	
0,45 . 1,33 . 0,5 . 10 . 7,5		= 22,4 μ % Co.	



V. E r g e b n i s s e

Die in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl. agr. G r o s s von der Bayerischen Landesanstalt für Tierzucht durchgeführten pH-Messungen an Bodenproben haben einen Durchschnittswert auf allen Parzellen von $\text{pH} = 4,9$, in KCl gemessen, ergeben.

Die von den Pflanzenanalysen erhaltenen Werte sind in den Tabellen 5 und 6 übersichtlich zusammengestellt worden. Dabei enthält die Tabelle 5 die Ergebnisse, bezogen auf den Aschegehalt, während in Tabelle 6 die jeweiligen Trockensubstanzgehalte angegeben sind. Die Unterteilung in a) betrifft die Werte für den 2. Schnitt im Jahre 1954, während unter b) die Ergebnisse von den Pflanzen des 2. Schnittes aus dem Jahre 1955 dargestellt sind. Es darf in diesem Zusammenhang noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die ungedüngte Kontrollfläche (Parzelle 3) mit der nur mit Spurenelementen abgedüngten Parzelle 1 und der mit Volldüngung einschließlich Spurenelementen versehenen Parzelle 2 verglichen werden soll.

Die Reihenfolge der Aufzählung der einzelnen Pflanzen wurde so vorgenommen, daß zuerst die

Gräser (Wiesenrispe, Lieschgras), dann die

Kleearten (Weißklee, Rotklee) und schließlich die

Kräuter (Löwenzahn, Spitzwegerich, Schafgarbe, Hahnenfuß) genannt sind. Bemerkenswert hierbei ist, daß im Jahre 1955 der Spitzwegerich und Hahnenfuß so selten vorgefunden wurde, daß das Material nicht für alle Spurenelementanalysen ausgereicht hat. - Die angegebenen Werte setzen sich aus den Mittelwerten von Doppelbestimmungen zusammen, die auf Grund zwei verschiedener Einwaagen und zweier Ascheaufschlüsse durchgeführt wurden.

Tabelle 5a

Spurenelementgehalte in der Asche 1954

Pflanzenart 1954	Fe mg %			Mn mg %			Mo mg %			Zn mg %			Cu mg %			Co µg %		
	Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Wiesenrispe	202,8	147,5	259,0	126,8	97,5	37,1	11,70	8,06	5,77	136,9	94,6	47,5	9,45	9,1	3,9	477,1	100,5	279,0
Lieschgras	208,9	219,6	358,9	199,0	183,8	222,0	8,70	6,65	5,61	132,9	92,2	155,0	4,21	4,4	3,7	100,0	186,8	70,7
Weißklee	143,0	187,6	174,1	169,1	110,2	140,0	2,95	4,76	3,06	101,8	109,0	52,9	7,70	4,9	6,9	418,9	317,0	93,1
Rotklee	188,2	161,4	132,9	67,5	73,9	30,3	6,92	7,10	7,86	82,5	103,2	79,7	6,92	10,4	4,8	535,1	323,0	106,4
Löwenzahn	169,5	153,0	127,0	229,0	166,0	35,3	3,84	4,22	4,33	151,0	116,0	100,1	8,84	10,9	6,4	286,0	266,0	8,0
Spitzwegerich	198,5	151,0	101,0	102,0	51,6	51,3	3,62	2,90	5,40	92,0	97,0	143,0	11,60	8,1	9,9	151,0	203,0	89,0
Schafgarbe	132,0	177,0	220,0	213,6	190,0	152,0	2,44	2,16	2,50	104,0	115,0	61,0	14,65	8,7	4,5	334,0	260,0	106,0
Hahnenfuß	130,0	93,1	82,9	191,0	124,0	77,3	3,30	2,54	5,73	146,0	110,0	131,0	11,30	10,8	14,1	398,0	285,0	186,0

Spurenelementgehalte in der Asche 1955

Fe mg % Parzelle			Mn mg % Parzelle			Mo mg % Parzelle			Zn mg % Parzelle			Cu mg % Parzelle			Co mg % Parzelle		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
244,0	191,0	264,0	115,0	77,0	24,8	8,90	8,00	0,92	103,0	58,5	6,97	13,8	5,53	5,7	93,3	34,2	72,5
181,0	158,0	134,0	274,0	166,0	63,0	5,75	4,05	1,34	87,5	64,3	45,60	7,9	18,00	8,1	37,4	100,3	43,0
372,0	574,0	354,0	46,4	36,4	39,1	2,14	2,34	2,20	33,4	20,8	32,80	7,4	5,74	6,1	33,1	116,2	100,3
270,0	180,0	137,0	118,0	88,2	46,9	5,08	6,38	2,72	84,0	50,0	29,30	10,6	7,98	4,7	33,4	193,0	39,8
80,5	75,5	69,0	50,0	46,0	34,9	1,20	1,64	1,00	27,8	29,0	28,00	4,8	8,6	7,3	112,0	266,0	91,2
213,0	212,0	126,0	210,0	162,0	59,0	2,85	2,14	0,56	71,3	46,0	31,60	10,3	5,1	3,2	36,2	133,0	43,5

Tabelle 6 a

Spurenelementgehalte in der Trockensubstanz 1954

Pflanzenart 1954	Aschegehalt der Trockensubstanz %			Fe mg %			Mn mg %			Mo mg %			Zn mg %			Cu mg %			Co µg %		
	Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Wiesenrispe	5,83	6,07	5,37	11,8	8,9	13,9	7,39	5,92	1,98	0,68	0,49	0,31	7,97	5,77	2,55	0,55	0,55	0,21	27,8	6,1	15,0
Lieschgras	3,80	4,06	4,10	7,9	8,9	14,7	7,57	7,45	9,12	0,33	0,27	0,23	5,04	3,74	6,35	0,16	0,18	0,15	3,8	7,6	2,9
Weißklee	7,83	8,84	8,50	11,1	16,5	14,8	13,20	9,72	11,90	0,23	0,42	0,26	7,97	9,56	4,50	0,60	0,43	0,59	32,7	27,9	7,9
Rotklee	6,52	6,90	7,51	12,2	11,1	9,9	4,39	5,09	2,27	0,45	0,49	0,59	5,36	7,12	5,97	0,45	0,72	0,36	34,8	22,3	8,0
Löwenzahn	9,63	11,61	12,25	16,3	17,8	15,6	22,00	19,30	4,28	0,37	0,49	0,53	14,50	13,50	12,30	0,85	1,27	0,78	27,5	30,9	9,8
Spitzwegereich	8,01	10,03	9,07	15,9	15,2	9,2	8,07	5,18	4,94	0,29	0,29	0,49	7,37	9,74	13,00	0,93	0,82	0,96	12,1	20,5	8,6
Schafgarbe	5,75	7,09	6,01	7,6	12,5	13,2	12,30	13,50	9,18	0,14	0,17	0,15	6,58	8,20	3,68	0,84	0,62	0,27	19,2	18,5	6,4
Hahnenfuß	6,99	5,89	6,15	9,1	5,4	5,1	1,30	7,30	4,75	0,23	0,15	0,35	10,20	6,49	7,72	0,78	0,60	0,86	27,9	16,8	11,4

Spurenelementgehalte in der Trockensubstanz 1955

Aschegehalt der Trockensubstanz %			Fe mg %			Mn mg %			Mo mg %			Zn mg %			Cu mg %			Co %		
Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle			Parzelle		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
5,34	6,50	10,88	13,15	12,4	28,8	6,15	5,02	2,73	0,47	0,52	0,10	5,50	3,80	0,76	0,74	0,36	0,62	4,97	2,21	7,93
5,17	6,23	7,45	9,3	9,9	10,0	14,32	10,40	4,70	0,30	0,25	0,10	4,52	3,98	3,42	0,41	1,14	0,60	1,93	6,20	3,20
11,18	11,49	10,48	41,8	66,2	37,1	5,16	4,19	4,09	0,24	0,27	0,23	3,74	2,41	3,46	0,83	0,66	0,64	3,71	13,30	10,50
6,33	6,88	10,69	16,9	12,2	14,7	7,44	6,07	5,00	0,32	0,44	0,29	5,30	3,35	3,13	0,67	0,55	0,63	2,10	8,22	4,26
14,91	16,93	15,10	12,1	12,8	10,4	7,50	7,82	5,27	0,18	0,28	0,15	4,15	4,95	4,20	0,72	1,46	1,10	16,78	61,80	13,74
6,69	7,48	10,45	14,2	15,8	13,2	14,00	12,20	6,14	0,19	0,16	0,06	4,76	3,43	3,33	0,69	0,38	0,33	2,42	9,95	3,46

VI. Besprechung der Ergebnisse und ihre Diskussion.

Die Besprechung der Versuchsergebnisse macht zunächst einen Blick auf die Gesamtertragsleistung der einzelnen Parzellen nötig. Aus diesem Grunde seien die bereits vorn angegebenen Daten noch einmal übersichtlich zusammengestellt:

1954 wurden folgende Mengen produziert:

auf Parzelle 1	24,52 dz Heu/ha
auf Parzelle 2	30,72 dz Heu/ha
auf Parzelle 3	26,38 dz Heu/ha

1955, 2. Schnitt:

auf Parzelle 1	15,44 dz Heu/ha
auf Parzelle 2	18,72 dz Heu/ha
auf Parzelle 3	19,36 dz Heu/ha

Aus diesen Zahlen ergibt sich allgemein, daß im 2. Jahr geringere Erträge erzielt worden sind als 1954. Die Ursachen können nicht auf die Versuchsdüngung zurückgeführt werden, sondern auf die ungünstige Witterungslage und deren jahreszeitliche Verteilung im Jahre 1955. Die Entwicklung der Pflanzen war für die durchgeführten Untersuchungen daher ungünstig. Dies ergibt sich auch aus der verhältnismässig geringen, absoluten Leistung aller Parzellen, wobei allerdings eine erhebliche Teilschuld in den unterlassenen Düngungsmaßnahmen der letzten Jahre gesehen werden muß. Unabhängig von dem abgesunkenen Mengenertrag im Jahre 1955 ist der Aschegehalt bei den Pflanzen angestiegen. Der durchschnittliche Aschegehalt verhält sich folgendermassen (in % zur Trockensubstanz).

Tabelle 7

Der durchschnittliche Aschegehalt der zwischen dem 2. Schnitt 1954 und 1955 vergleichbaren Pflanzen.

Jahr	Parzelle 1	Parzelle 2	Parzelle 3
1954	6,5	7,4	7,3
1955	8,3	9,3	10,8

Hiernach steht eine etwa 15 %ige Aschegehaltserhöhung bei den untersuchten Pflanzen einer allerdings erheblich größeren Ertragsleistungsminderung gegenüber.

Werden nun die Ergebnisse der Spurenelementanalysen auf die Asche bezogen betrachtet, so ist deutlich die Tendenz zu erkennen, daß die Pflanzen auf der Kontrollparzelle den niedrigsten Spurenelementgehalt haben, gegenüber der der Parzelle mit Volldüngung einschließlich Spurenelementen. In vielen Fällen liegen aber die Spurenelementgehalte der Parzelle 1 (ausschließlich nur mit Spuren gedüngt) noch höher. Eine Ausnahme von diesem Verhalten macht das allerdings auch nicht mitgedüngte Molybdän, welches gleichsam nur als Indikatorsubstanz mitanalysiert wurde. Beim Eisen sind die Werte nicht einheitlich. Hierfür werden im wesentlichen nachträgliche Verunreinigungen verantwortlich gemacht, die schon allein beim Abschneiden und mechanischen Zerkleinern der Pflanzen aufgetreten sein können.

Auch für das Cobalt ergeben sich kleinere Abweichungen. Während im Jahre 1954 auch hier die allein mit Spurenelementen gedüngten Pflanzen den höchsten Gehalt aufweisen, sinkt er unter Volldüngung bis zum Cobaltgehalt der Pflanzen auf der ungedüngten Kontrollwiese ab. Nur 1955, wo bereits vor dem ersten Schnitt gedüngt wurde, hat sich unter Volldüngung der höchste Cobaltgehalt ergeben.

Im übrigen gilt die aufgezeigte Entwicklung für alle restlichen Elemente in vollem Masse. Sie ist beim Mangan deutlicher ausgeprägt wie beim Kupfer und dem Zink.

Wenn die Analysenergebnisse jedoch auf die Trockensubstanz bezogen betrachtet werden, ein Mass, in welches der Aschegehalt eingegangen ist, ergibt sich eine interessante Verschiebung von den bisher klaren Konzentrationsverhältnissen.

Zunächst wird auch hier wieder ein zwischen den einzelnen Wiesen gleichgrosser Molybdängehalt bei den untersuchten Pflanzenarten festgestellt, wobei sich auch die Werte für das Zink im wesentlichen diesem Verhalten angepaßt haben. Hierbei war weiterhin das auch schon von KARLSSON (39) mitgeteilte Ergebnis zu bestätigen, daß der Zinkgehalt zwischen Gräsern und den Leguminosen praktisch gleich groß ist.

Von Einzelwerten abgesehen, die der Zufälligkeit unterworfen sein können, ist beim Eisen keine deutliche Tendenz für eine bevorzugte Aufnahme von der

einen oder anderen Wiese zu erkennen.

Auch beim Kupfer ist es ähnlich, obwohl im Durchschnitt hier unter der Volldüngung die Tendenz zur vermehrten Aufnahme dieses Metalls erkannt werden muß.

Deutliche Unterschiede ergeben sich, gemessen im Trockensubstanzgehalt, dagegen beim Mangan und vor allem beim Cobalt. Mit Ausnahme vom Löwenzahn zeigt sich im wesentlichen der höchste Mangangehalt nach der reinen Spurenelementdüngung, der unter Volldüngung bis zu den unbehandelten Pflanzen abfällt (Tab. 6a und b). - Noch deutlicher ist dieses Verhalten beim Cobalt im Jahre 1954, vor allem bei den Leguminosen. Im zweiten Jahr werden beim Weiß- und Rotklee sowie den Kräutern unter Volldüngung die höchsten Cobaltwerte erreicht, allerdings ohne die vom Vorjahr her beobachtete hohe Konzentration wieder aufzuweisen. Nur der Löwenzahn hat nach Volldüngung mit 61,8 μ % einen extremen hohen Cobaltwert erreicht.

Diese auf einem Hochmoor-Moosboden gewonnenen Ergebnisse können nicht generell auch für Verhältnisse anderer Böden verwertet werden. Als nachteilig dürfte sich auch für diese Versuche erwiesen haben, daß die benutzten Flächen zu lange überhaupt nicht gedüngt worden sind. Für einen solchen Fall muß ein längerer Zeitraum bis zum Einsetzen eines sichtbaren Erfolges angenommen werden, der sich schließlich auch in der Ertragsleistung niederschlägt. Im vorliegenden Fall kann daher mit einer hohen Sicherheit an Wahrscheinlichkeit nur ein nachhaltiger Düngeeinfluß für Mangan und Cobalt erkannt werden.

VII. Zusammenfassung.

1. Auf einem längere Zeit ungedüngten oberbayerischen Rohhumus-Moorboden wurden die Gehalte einiger Futtergräser an Eisen, Mangan, Molybdän, Zink, Kupfer und Cobalt in Abhängigkeit von der Düngung als Teil einer Gemeinschaftsarbeit bestimmt.
2. Die Untersuchung wurde auf drei Parzellen ausgedehnt: Parzelle 1 wurde nur mit Spurenelementen, Parzelle 2 mit Volldünger und Spurenelementen gedüngt und Parzelle 3 blieb als Kontrollparzelle unbehandelt. - Zur Analyse wurde aus der Familie der Gräser Wiesenrispe und Lieschgras, von den Leguminosen Weißklee und Rotklee sowie von den Kräutern der Löwenzahn, Spitzwegerich, die Schafgarbe und der Hahnenfuß an zwei aufeinanderfolgenden Jahren zum 2. Schnitt untersucht.
3. Während der ha-Ertrag im 2. Versuchsjahr deutlich niedriger als im ersten Jahr lag, war nur eine durchschnittliche Steigerung des Aschegehaltes der untersuchten Pflanzen um 13 % festzustellen.
4. Auf die Asche bezogen zeigt sich allgemein eine Tendenz ab von den Pflanzen der ungedüngten Kontrollparzelle mit den niedrigsten Spurenelementgehalten zu den gedüngten Flächen. In vielen Fällen sind die Metallgehalte der Pflanzen auf dem ausschließlich mit Spurenelementen gedüngten Boden am größten.
5. Die auf die Trockensubstanz bezogenen Werte ergeben für Molybdän zwischen den einzelnen Parzellen praktisch keine Unterschiede. Der Zinkgehalt verhält sich von einzelnen Ausnahmen, vor allem im 2. Versuchsjahr, ähnlich indifferent. Die Eisenwerte lassen keine deutliche Tendenz für eine bevorzugte Aufnahme von der einen oder anderen Wiese erkennen. Die Kupferwerte schwanken auch nur unbedeutend. Mit Ausnahme des Löwenzahns zeigt sich nach reiner Spurenelementdüngung der höchste Mangangehalt in den Futterpflanzen, der unter Volldüngung über die Pflanzen des unbehandelten Bodens abfällt. Vor allem bei den im Jahre 1954 geernteten Pflanzen ist diese Tendenz noch deutlicher am Verhalten des Cobalts festzustellen.
6. Aus diesen auf einem oberbayerischen Hochmoor-Moosboden gewonnenen Ergebnissen läßt sich selbst bei einem solchen für Düngungsuntersuchungen verhältnismässig kurzzeitigen Versuch ein Bedarf für Mangan und Cobalt für derartige Böden ablesen.

VIII. Literaturverzeichnis

- 1) ALTEN, F. u. WEILAND, H.: Zschr.f.Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkd., 130, 193 (1933)
- 2) BARON, H.: Gemeinsame Extraktion u. chem.Bestimmung des leichtlösli. Anteils der Mikronährstoffe Bor, Eisen, Cobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän u. Zink im Boden. Landw.Forsch., 7, 82-89 (1954)
- 3) BAUER, H.: Mangelschäden bei landw.Nutztieren in Baden. (1953)
- 4) BEESON, K.C., GRAY, L. u. ADAMS, M.B.: Die Aufnahme von Mineralstoffen durch Futterpflanzen. J.Americ.Soc.Agric. 39, 56-362 (1947)
- 5) BEHRENS, H.: Die Parakeratose des Schweines. Tierärztl.Umschau, 1, 6 (1957)
- 6) BERG, H.: Zinc as a plant nutrient and plant poison. N. Jordbr. Forsk, 121-130, (1947)
- 7) BRAUN, C.B.: Zschr.f.analyt. Chemie, 107, 241, (1936)
- 8) BRONSHART, H.: Erhöhung des Vit. C-Gehalts durch Mn-Düngung. Zschr.f.Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkd., 51, 153 (1950)
- 9) BROWN, J.C., HARMER, P.M.: Der Einfluß von Cu-Verbindungen auf Ertrag in org. Böden. Proc.Soil.Sc.Soc.Americ. 15, 284 (1950)
- 10) BRÜGGEMANN, Johs., KIRSCH, W.: Zur Frage der Mineral- u.Vit.-Versorg. d.landw.Nutztiere (I.Mitt.) Landw.Forsch., I, 170 (1950)
- 11) BRÜGGEMANN, Johs., DREPPER, K. u. TIEWS, J.: Stoffwechseluntersuchungen an jungen Rindern. Sonderdr.aus Arch.f.Tierernähr. 4, 231-240 (1954)
- 12) DAWSON, R.: The copper protein, ascorbic acid oxydase. Baltimore the John Hopkins Press. 1, (1950)
- 13) DREPPER, K.: Persönl.Mitteilung, unveröff.

- 14) DRINKER, K.H.,
THOMPSON, P.K.,
MARSH, M.: Americ.J.Physiol., 81, 284 (1927)
- 15) EISENBRAND, J.
SIENZ, M.,
WEGEL, F.: Zinc content of the human pancreas and the
combining power of Insulin for Zinc.
Med.u.Chem., 4, 259-296 (1942)
- 16) EISENBRAND, J.,
SIENZ, M.: Über den Zinkgehalt von menschl.Pankreas-
drüsen.
Zschr.f.physiol.Chem., 1, 268 (1941)
- 17) ELVEHJEM, C.A.,
LINDOW, .: J.of Biol.Chem., 81, 435 (1925)
- 18) FAIRBANKS, B,W.: Cobalt in nutrition.
N.Americ.Veterinarian, 20, 33-38 (1939)
- 19) FISCHER, H.: Zur kolorimetrischen Bestimmung der Spuren-
elemente.
Vet.Diss. München 1953
- 20) FISCHER, H., LEOPOLDI, G.: Zschr.f.analyt.Chemie, 107, 241 (1936)
- 21) FROST, D.V., SPITZER, E.H.: Some effects of Cobalt and liver sustance
on blood building in dogs.
Amer.J.Physiol., 134, 746-754 (1941)
- 22) GALUPP, W.D., NORRIS, L.C.: Poultry Science, 18, 99 (1939)
- 23) GEYER, R.P., RUPPEL, I.W.: Cobalt deficiency in cattle in the
northeastern region of Wisconsin.
J. Dairy Sci. 291 (1945)
- 24) GRASHUIS, J.: Manganmangel beim Rindvieh.
Zsch. Kraftfutter, 36, 15 (1953)
- 25) GROSS, H.: Mündl.Mitteilung
- 26) GRÜNINGEN, v., F., KELLER, K.,
PULVER, H.: Beobachtungen und Untersuchungen über eine
Mangelkrankheit bei Jungrindern.
Mitt. an der Eidg.Agriculturchem.Anstalt
Liebefeld - Bern
- 27) HÄFNER, F.: Bibliographie der Mangelkrankheiten bei
landw.Nutztieren mit besonderer Berücksichtigung des Cobaltmangels.
Vet.Diss. Giessen (1951)
- 28) HASLER, A.: Über die Manganbedürftigkeit einiger Gräser-
arten. Schweiz.Landw.Mtsh.,29, 300 (1951)

- 29) HEWITT, J.E., JONES, E.W.,
WILLIAMS, H.A.: Relation of Molybdenum and Manganese to
the free amino acid content of the cauliflower.
Nature, 163, 681-682 (1949)
- 30) HILL, R.M.,
HOLTKAMP, D.E.: Manganese deficiency in rats with relation
to a taxia and loss of equilibrium.
J. nutrition, 41, 359 (1950)
- 31) HOAGLAND, R.: Molybdän in Beziehung zum Pflanzenwachstum.
Soil. Sci., 60, 119 (1945)
- 32) HOGAN, A.G., JOHNSON, S.R.: Supplementary value of various feed-stuffs in brood sow rations.
Mo.Exp.Sta.Res.Bull 332, 1941
- 33) HOVE, E., ELVEHJEM, C.A.,
HART, E.B.: Further studies on Zinc deficiency in
rats. Amer.J.Physiol., 124, 3 (1938)
- 34) HUTYRA, F., MAREK, J.: Spez. Path. u. Therapie d.Haustiere,
II, 574, (1952)
- 35) JOHNSON, C.M. u. Mitarb.: Molybdänernährung von Futterpflanzen.
Plant and soil, 4, 178-196 (1952)
- 36) JONES, J.S., BULLIS, D.E.: Manganese in commonly grown legumes.
J.Indus. and Engin. Chem., 13, 524-525
(1921)
- 37) JORDAN, R.M., WEAKLY, H.: Cobalt salt in lamb rations.
South Dakota Exp.Stat.Bull 425 (1953)
- 38) KARLSSON, N.: Etwas über biogene Spurenelemente u.
deren Vorkommen im Boden und Futter.
Växt.-Nährings-Nytt, 24, 7, (1951)
- 39) KARLSSON, N.: Zinkuntersuchung in der Vegetation Mit-
telschwedens.
Acta agric.Scand., 2, 173-182 (1952)
- 40) KERNEKAMP, H.C., FERRIN, E.F.: Parakeratosis in swine.
J.Amer.Vet.Med.Ass., 123, 217 (1953)
- 41) KIRSCHNER, A.: Der gemeine Löwenzahn.
Zschr.f.Acker-u.Pflanzenbau, 99, 4 (1955)
- 42) KRZYWANEK, F.W.,
BRÜGGEMANN, Johs.: Stoffwechselversuche mit alleiniger
Verfütterung von Lecksuchtheu an kranke
und gesunde Ochsen. 6.Mitt.: Ergänzt.
Schlußfolg. Tierernährung (Leipzig) 14,
51 (1942)

- 43) KURMIES, B.: Mangan und Wiesenheu.
Die Phosphorsäure, 15, 146 (1955)
- 44) LACHS, F., FRIEDENTHAL, K.: Biochem.Z., 32, 130 (1919)
- 45) LEE, H.J., MOULE, G.: Copper deficiency. Affecting sheep in
Queensland. Australien Vet. J. 23, 303-309
(1947)
- 46) LENKEIT, W.: Einführung in die Ernährungsphysiologie der
Haustiere.
Enke-Verlag Stuttgart (1953)
- 47) LUECKE, R.W., HOEFER, J.A.,
BRAMMELL, W.S., THORP, F.: J. of Animal Sc., 2, 347 (1956)
- 48) MC.FARLANE, W.D. Biochem.J. 26, 1022 (1932)
- 49) NELLANDS, J.F., STRONG, F.M.,
ELVEHJEM, C.A.: Molybdenum in the nutrition of the rat.
J.Biol.Chem., 172, 431-439 (1948)
- 50) NEWELL, J.M.,
MC.COLLUM, E.V.: Studies on the role of Zinc in nutrition.
J. Nutrit., 6, 289 (1933)
- 51) NYDAHL, F.: Zschr.f.analyt.Chem., 116, 315 (1939)
- 52) OELSCHLÄGER, W.,
KRIEG, R.: Der Gehalt an Spurenelementen in Wirtschafts-
futtermitteln und Tierorganen.
Schrft.Mangelkrh., H.2, 34 (1953)
- 53) PAPENDICK, K.: Spurenelement- und Mangelkrankheiten.
Beiheft z.Archiv f.Tierernährung 6, 52
(1955)
- 54) QUALETTE, G.J.: Das Eisen-Mangan-Verhältnis in der Pflanzen-
ernährung.
Zbl.Chem., 123, 75 (1952)
- 55) RADEMACHER, B.: Mangan und Manganmangel in Böden und
Pflanzen. - 12, 193 (1950)
- 56) REID, J.T., PFAU, SALSBURY,
BENDER, WARD: Mineral metabolism studies in dairy cattle.
I. The effect of manganese and other trace-
elements.
J. Nutr., 34, 661-676, (1947)
- 57) RICKES, E.L. u.Mitarb.: Sci., 108, 134 (1948)

- 58) RIGG, T.: Mineral content of pastures. Cobalt investigation at the cawthron institute 1939/40
New Zeal.Dept.Sci.Ind.Research.Ann.Rept.,
14, 41-44 (1940)
- 59) ROBINSON, W.O.: J. of Biol.Chem. 179, 1103 (1949)
- 60) ROBINSON, W. u.Mitarb.: Der Einfluß der Kalkung auf die Verfügbarkeit des Molybdäns.
Soil.Sci., 72, 267-274 (1951)
- 61) RÖMPP, H.: Spurenelemente.- 203, 50 (1954)
- 62) SCHARRER, K.: Biochemie der Spurenelemente, 3, 362 (1955)
- 63) SCHEFFER, F.: Agrikulturchemie, Teil b, Pflanzenernährung, Enke-Verlag, Stuttgart
- 64) SCHERMER, S.: Über die Ursachen der Lecksucht.
Arch.f.Tierheilkd., 74, 201 (1939)
- 65) SMITH, E.S., ELLIS, G.,
LOBB, D.,TOMPSON, R.,
LORENZEN, E., LARSON : J. Nutr., 34, 33 (1947)
- 66) STÄHLIN, A., KLAPP, E.: Die Pflanzengesellschaft des Wirtschaftsgrünlandes, Braunschweig-Völkenrode (1951)
- 67) STEPHENS, C.G., OERTEL, A.C.:Responses of plants to Molybdenum in pot experiments on the cressy shaley clay-loam.
Austr.J.Counc.Sci.Indust.Res., 16, 69-73 (1943)
- 68) SVANBERG, O.: Agric.chem.factors leading to anemic conditions with local occurence in northern Sweden.
Lantbrucks-Hogkolans Ann., 1,209 (1934)
- 69) SVANBERG, O.: Mangelkrankheiten bei landw.Nutztieren in Schweden und Norwegen.
Schrft. Mangelkrh., 1, (1951)
- 70) SVANBERG, O.: Über Anämie bei Pferden.
Lanntmannen, 797 (1934)
- 71) TODD, W.R., ELVEHJEM, C.A., Zinc in the nutrition of the rats.
HART, E.B.: Amer.Physiol.J., 107, 146-156 (1934)
- 72) TRAULSEN, H.: Die Lecksucht der Rinder in Schleswig-Holstein. Landwirtschaft. Versuchsstation,
128, 89 (1937)

- 73) UNDERWOOD, E.J., HARVEY, R.J.: Enzootic marasmus: the Cobalt content of soils, pastures and animal organs. Austr.Vet.J., 14, 183-189 (1938)
- 74) UZEMASA, Y., DOI, K.: Bl.Chem.Soc.Japan, 14, 337 (1939)
- 75) VANSELOW, A.P., OATTA, N.P.: Molybdänmangel der Citrus-Pflanze. Soil.Sci., 67, 363 (1949)
- 76) WEHRMANN, J.: Mangan, Kupfer und Cobalt in Pflanzen und Böden schleswig-holsteinischer Weidegebiete. "Plant and Soil", 6, 1 (1945)
- 77) WEISSBECKER, L.: Cobalt als Spurenelement und Pharmakon. Med.Mtschrft.Beiheft 9, Abt.Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1950
- 78) WEITZEL, C.F., STRECKER, J., ROESTER, U.: Blutzuckerwirkungen von Zinkverbindungen. Z.Physiol.Chem., 292, 286 (1953)
- 79) WIESSMANN, H., NEHRING, K.: Agrikulturchem.Praktikum, Parey-Verlag, 220 (1951)
- 80) WÖHLBIER, W., KIRCHGESSNER, M.: Untersuchungen über den Anteil der Spurenelementgehalt von DLG-Kraftfuttergemischen sowie verschiedenen Futterrationen. Z.f.Tierernährung u.Futtermittelkd., 11, 244 (1956)
- 81) WÖHLBIER, W., OELSCHLÄGER, W.: Institut f.Landw.Chemie und Tierernährung an der Landw.Hochschule Hohenheim: Mitt. an die Anstalt.

Am Ende meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht,
Herrn Professor Dr. Dr. Johs. B R Ü G G E M A N N für
die Überlassung des Themas und für die jederzeit gewährte
Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Privatdozent Dr. Kurt
B R O N S C H, der mir stets ein unermüdlicher und liebens-
würdiger Ratgeber war.

Lebenslauf

Am 27. Januar 1931 wurde ich, Hugo Spitznagel, als Sohn des Landwirts Hugo Spitznagel und dessen Ehefrau Katharina, geb. Lickert, in Griessen Kr. Waldshut geboren. Nach vier Klassen Volksschule besuchte ich das Realgymnasium in Waldshut, wo ich im Juli 1951 die Reifeprüfung bestanden habe. Im Wintersemester 1951 studierte ich an der Universität in Freiburg/Brsg. Naturwissenschaften, und nach einem Aufbausemester an der Universität München begann ich dort im Sommersemester 1952 das Studium der Tiermedizin. Nach bestandenen tierärztlichen Vorprüfungen im Wintersemester 1954 studierte ich drei Semester lang an der Tierärztlichen Fakultät der Universität Zürich. Die tierärztliche Staatsprüfung legte ich an der Universität München im Anschluß an das Sommersemester 1956 ab.

